

SÉANCE DU LUNDI 25 FÉVRIER 1935.

PRÉSIDENCE DE M. P.-A. DANGEARD.

### MEMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

OPTIQUE. — Écrans colorés pour projections stéréoscopiques.

Note de M. Louis Lumière.

Sans parler des tentatives faites par un certain nombre d'auteurs pour donner à la projection d'une image unique un aspect de pseudo-relief en effectuant cette projection sur des écrans gaufrés ou courbés, plus ou moins combinés avec l'emploi de miroirs, les solutions réelles du problème de la projection stéréoscopique qui ont été proposées jusqu'ici sont nombreuses. Les bases en ont été exposées dans un travail fort complet de M. L. P. Clerc en 1924 (¹). Je n'y reviendrai pas et me contenterai de signaler que les seules applications pratiques ayant subsisté résultent de la méthode proposée en 1858 par d'Alméïda (²) et qui consiste à projeter l'une sur l'autre, sur un écran, les deux images d'un couple stéréoscopique, en interposant sur le trajet des rayons lùmineux des verres colorés complémentaires respectivement rouge et vert, les yeux du spectateur étant munis de lunettes ou de binocles portant des verres des mêmes couleurs respectives.

Si le choix de telles radiations conduit bien à la perception exclusive, par chaque œil, de l'image qui le concerne, on constate que la différence dans la vitesse de fatigue de l'œil, pour ces deux groupes de radiations, devient très vite intolérable et provoque, en outre, une instabilité constante dans la recomposition du blanc sur l'écran.

<sup>(1)</sup> Bulletin de la Société française de Photographie, 11, v1, 1924, p. 125.

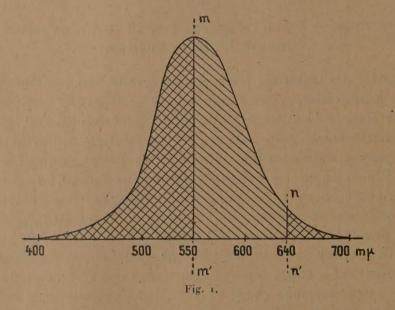
<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 47, 1858, p. 337.

Cette différence dans les sensations a été mise en évidence par Helmholtz (1) et j'ai cru devoir signaler moi-même une expérience qui confirme le fait (2). Elle se traduit en général par une inégalité dans la durée

de la persistance des impressions rétiniennes.

Pour éviter cette fatigue bien vite inacceptable, il m'a semblé qu'il convenait de permettre à chacun des yeux de recevoir à la fois des radiations rouges et des radiations vertes, mais qui, pour assurer la perception exclusive par chaque œil de l'image qui lui est propre, devaient être de longueurs d'onde différentes. Il importait, en outre, de réaliser un couple chromatique correspondant à une égalité aussi approchée que possible de la quantité d'énergie lumineuse reçue par chacun des yeux.

Pour réaliser en même temps ces deux conditions, j'ai déterminé, à



l'aide d'un planimètre, sur la courbe des sensations de Gibson et Tyndall, quelles devaient être les limites de transparence des deux régions à utiliser et suis arrivé à cette conclusion que l'un des écrans devait laisser passer les radiations comprises entre 550 et 640<sup>mµ</sup> et l'autre tout le reste du spectre visible c'est-à-dire de 400 à 550<sup>mµ</sup> d'une part et de 640 à 700<sup>mµ</sup> d'autre part. L'égalité dans l'action physiologique des deux régions correspondant à une telle division résulte de ce fait que la surface mm'nn' est égale à la moitié

<sup>(1)</sup> Optique physiologique, p. 504.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 166, 1918, p. 654

de la surface totale comprise entre la courbe entière et l'axe des abscisses de cette courbe (fig. 1).

La réalisation de telles régions de transparence présentant des limites aussi nettes que possible avec le moins possible d'absorption non sélective ne laisse pas de présenter une assez grande difficulté, mais on peut arriver à des résultats suffisamment approchés par teinture de la couche de verres gélatinés, en employant pour l'un des écrans un mélange de vert naphtol, de tartrazine et d'éosine, l'autre étant obtenu en superposant à un écran coloré à l'aide de bleu cyanol un deuxième verre teinté au moyen d'une solution faible de saccharéïne du diéthylmétaminophénol, les solutions de ces derniers colorants ne pouvant être mélangées, par suite de leurs réactions respectivement acide et basique.

L'un des écrans ainsi obtenus présente un aspect jaune légèrement verdâtre, l'autre étant bleu. Ils sont pratiquement complémentaires et permettent de recomposer du blanc par superposition sur l'écran de projection des deux faisceaux ainsi colorés.

Après avoir ainsi obtenu les écrans colorés nécessaires, en expérimentant sur des couples d'images stéréoscopiques fixes, j'ai tenté leur applica-

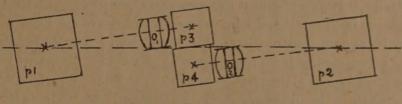


Fig. 2.

tion au cinématographe, tout d'abord en conjuguant deux appareils de prise de vues dont les axes des objectifs étaient écartés de 70<sup>mm</sup>, afin d'obtenir la parallaxe nécessaire, mais j'ai bientôt constaté, en opérant de même pour la projection, qu'il était à peu près impossible de réunir à la fois les conditions requises d'égalité de densité des images et celles des éclairements par deux sources différentes. J'ai alors construit un appareil de prise de vues, dans lequel les deux images du couple sont obtenues à l'aide d'objectifs placés transversalement, leurs axes étant parallèles, mais non en coïncidence (fig. 2), de façon à permettre à deux groupes de prismes, P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub>, P<sub>4</sub>, de ramener sur la surface habituellement occupée par une image élémentaire ordinaire les deux images stéréoscopiques, celles-ci étant placées l'une au-dessus de l'autre. Le film chemine horizontalement et la parallaxe

verticale que les yeux ne corrigeraient que très difficilement est supprimée par ce dispositif. La figure 3 montre la disposition des images sur la pellicule.

Les projections qui accompagnent cette Note sont effectuées à l'aide d'une seule source lumineuse, les deux images réunies et situées l'une

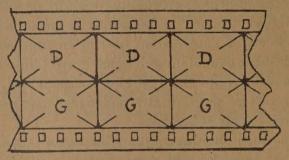


Fig. 3.

au-dessus de l'autre, ainsi qu'il est dit plus haut, progressant horizontalement. Comme pour la prise de vues, le cinématographe de projection est horizontal.

Une paire d'objectifs, sectionnés suivant une corde, permet, par un réglage facile, le rapprochement des axes principaux: on peut ainsi amener la coïncidence des centres homologues des deux images sur l'écran.

Il est évidemment possible de rétablir la position verticale habituelle de l'appareil en munissant le double objectif précité d'un dispositif inverseur analogue à celui que j'ai décrit récemment (†) et dont la surface réfléchissante, parallèle à la direction de la projection, est inclinée à 45° sur l'horizontale.

HYDRODYNAMIQUE. — Influence d'une perturbation sur le sillage en régime de Poiseuille d'un corps immergé. Note (2) de MM. Charles Camichel et Max Teissié-Solier.

Dans notre étude des tourbillons alternés de Bénard-Karman (3), nous avons utilisé pour la représentation des phénomènes le nombre de Reynolds  $\mathcal{R}$  et le paramètre sans dimensions S = D/VT dénommé para-

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 200, 1935, p. 281.

<sup>(2)</sup> Séance du 28 janvier 1935.

<sup>(3)</sup> Comptes rendus, 185, 1927, p. 1556.

mètre de Strouhal. Nous avons montré que la loi de similitude de Reynolds s'appliquait et qu'il existait un critérium  $\mathcal{R}_0$  égal à 47 pour des cylindres droits à base circulaire, critérium au-dessous duquel les tourbillons alternés ne se produisent pas. Au moyen de tiges vibrantes (¹), nous avons mis en évidence avec M. Dupin, au-dessous du critérium, un phénomène périodique dont nous avons pu déceler l'existence jusqu'à un nombre de Reynolds égal à 21. Les points correspondants se placent sur la courbe de Strouhal  $S = f(\mathcal{R})$ , prolongée en deçà du critérium.

L'objet de la présente Note est d'indiquer un fait qui, à notre connaissance, est nouveau, l'influence d'une perturbation sur le sillage en régime de Poiseuille d'un corps immergé et la démonstration de l'existence d'un phénomène périodique qui est la continuation en deçà du critérium du phénomène des tourbillons alternés, résultat qui confirme et étend ceux que nous venons de rappeler.

Considérons un obstacle présentant un plan de symétrie parallèle à la direction de l'écoulement (²) par exemple un cylindre droit à base circulaire, immergé dans un champ uniforme de vecteurs vitesses, réalisé dans une tubulure de 30cm de diamètre constituant un milieu pratiquement infini pour cet obstacle. Réglons la vitesse d'écoulement de telle sorte que le nombre de Reynolds, calculé à partir du diamètre de ce cylindre, soit inférieur à 47. L'aspect présenté par le sillage est alors celui correspondant à la section par un plan médian normal à l'obstacle des tourbillons fixes existant à l'aval de ce dernier et donnant les courbes à points singuliers αβ. Cet aspect du sillage sans encoches ni oscillations de la queue montre bien que nous sommes dans des conditions réalisant un nombre de Reynolds inférieur au critérium.

L'écoulement s'effectuant en régime permanent provoquons une perturbation susceptible de donner un choc au sillage, par exemple en déplaçant un piston de 10<sup>mm</sup> dans un cylindre fixé à la paroi de la tubulure, ou bien en donnant un choc à l'obstacle. La perturbation ainsi créée ayant disparu, on peut alors constater l'apparition sur le contour externe des courbes  $\alpha\beta$ 

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 186, 1928, p. 203.

<sup>(2)</sup> Nous laissons de côté une classe importante de corps immergés, ceux qui sont de révolution autour d'un axe parallèle à la direction de l'écoulement. L'étude comparée des sillages d'une sphère et d'un cylindre permet de se rendre compte de la simplification qu'entraîne, en hydraulique, l'introduction d'un plan de symétrie (Comptes rendus, 195, 1932, p. 1226).

d'encoches alternées marquant la naissance dans le sillage d'un phénomène périodique (fig. 1). Puis progressivement, la queue visible à l'aval des courbes  $\alpha\beta$  se met à osciller, des encoches se détachent périodiquement de part et d'autre de l'obstacle. Le sillage présente alors durant quelques secondes l'aspect caractéristique que lui donne normalement la présence de

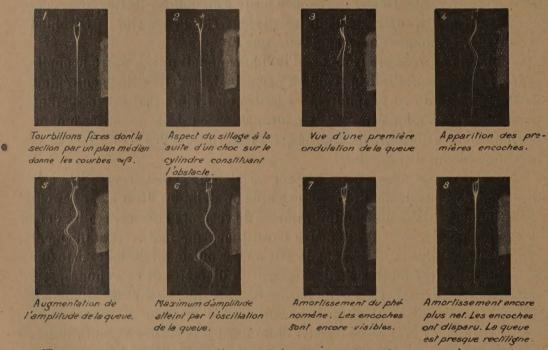


Fig 1 .\_ Aspects du sillage à la suite d'un choc sur l'obstacle.

tourbillons alternés à l'aval de l'obstacle. Puis peu à peu l'oscillation constatée s'amortit, la queue devient à nouveau rectiligne, les encoches cessent d'exister le long des courbes  $\alpha\beta$  et le sillage reprend l'aspect qu'il avait avant le passage de la perturbation.

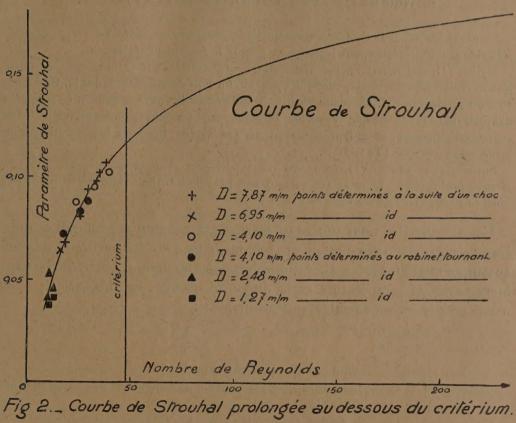
Nous avons obtenu le même phénomène en réglant la vitesse du liquide à une valeur correspondant à un nombre de Reynolds supérieur au critérium et en effectuant une fermeture partielle de très courte durée aboutissant à un nombre de Reynolds inférieur au critérium.

Ajoutons d'ailleurs que l'emploi de la méthode chronophotographique nous a permis de constater que les perturbations ainsi provoquées n'entraînaient pas d'altération de la valeur de la vitesse en amont de l'obstacle.

Signalons également que les périodes moyennes correspondant à la formation des encoches donnent des points situés sur la courbe de Strouhal

prolongée au-dessous du critérium; nous avons pu atteindre ainsi un nombre de Reynolds égal à 15 (fig. 2).

Ce dernier résultat confirme donc que le phénomène périodique que



nous avons mis en évidence paraît exister des l'origine de l'écoulement et ne se manifeste de façon nette sous forme de tourbillons alternés que pour un nombre de Reynolds supérieur au critérium. L'amortissement est d'autant plus important que l'on s'éloigne davantage du critérium.

Pour rendre le phénomène permanent il suffit de disposer sur la paroi de la conduite, à hauteur de l'obstacle, un robinet tournant analogue à celui utilisé par l'un de nous avec MM. Eydoux et Gariel dans des recherches sur les coups de bélier. Lorsque la vitesse de rotation de ce robinet est telle que la fréquence de ses ouvertures correspond à celle du phénomène périodique, ce dernier se maintient en permanence; nous avons pu atteindre ainsi un nombre de Reynolds égal à 10.

# CHIMIE MINÉRALE. — Introduction à l'étude des acides telluriques. Note de MM. Paul Pascal et Marcel Patry.

La déshydratation de l'acide orthotellurique, généralement noté Te (OH)6, conduit à l'acide métatellurique pour lequel on a adopté la formule Te O6 H2.

Mylius (1), qui notait l'acide orthotellurique Te O4H2, 2H2O, a montré en outre que sa fusion en tube scellé, vers 130°, fournit un liquide visqueux soluble, très différent du produit initial. La conductibilité initiale des solutions est en effet 50 fois plus considérable, la cryoscopie y révèle la présence d'un acide condensé, capable de coaguler l'albumine, et qui précipiterait par des alcalis. Il admet la formation d'un acide allotellurique (Te O4H2)<sup>n</sup>.

Rosenheim et Jander (2) ont repris ces expériences; leur acide, préparé par une chauffe prolongée (24 heures à 140°) ne donnait plus de solutions limpides et paraissait ainsi se comporter comme un mélange.

Ces singularités nous ont paru mériter un examen approfondi et nous l'avons entrepris avec l'espoir de retrouver un peu des particularités qui accompagnent l'évolution thermique des acides métaphosphoriques. Faisant alors varier la température et la durée de chauffe, en tube scellé, nous avons noté les changements d'aspect suivants:

	Durée	
Températures.	de chauffe.	Aspect.
125	600 min.	Solide en apparence inchangé.
150	12	Liquide visqueux incolore, rapidement soluble en un liquide
		limpide.
240	12	Liquide incolore plus visqueux, solution encore limpide.
240	105	Gomme verdâtre très visqueuse, difficile à dissoudre en un
		liquide opalescent.
305	8	Deux phases : liquide incolore surmontant une gomme très consistante, solution opalescente.
305	30	Deux phases : gomme verdâtre, mise péniblement en solution très opalescente.
305	840	Masse solide grise, insoluble; sublimé blanc sur les parois du tube.

Plusieurs transformations se chevauchent donc visiblement; mais les phases en apparence homogènes sont elles-mêmes des mélanges. Le solide

<sup>(1)</sup> Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 34, 1901, p. 2208.

<sup>(2)</sup> Kollord Zeitschrift, 22, 1917, p. 23.

chauffé à 100° annonce déjà en solution les caractères de l'acide allotellurique de Mylius; et l'extraction nitrique des gommes ou des liquides visqueux laisse toujours un peu d'acide orthotellurique (10 pour 100 dans le produit obtenu en 12 minutes de chauffe à 150°). Certaines gommes paraissant limpides ont d'ailleurs présenté le spectre X de l'acide orthotellurique.

Les solutions de ces produits sont toujours le siège d'une évolution spontanée qui ramène peu à peu les corps dissous à l'état d'acide orthotel-lurique. La viscosité variable des gommes influe sur la vitesse de mise en solution et rend par conséquent difficile l'observation rigoureuse des propriétés ioniques originelles; mais il est remarquable que les caractéristiques de la solution du produit total de la transformation thermique varient fort peu avec son mode d'obtention.

Au mélange en quelque sorte défini ainsi obtenu, il reste donc légitime de conserver le nom d'acide allotellurique, au moins tant que n'apparaissent pas les formes colloïdales insolubles.

Étude des solutions. — Afin d'éviter la présence des ces formes condensées, nous avons d'abord opéré sur un acide allotellurique obtenu en 12 minutes seulement de chauffe à 150° (et qui contenait encore 10 pour 100 d'acide allotellurique non transformé).

En opérant aussi vite que possible, on a suivi l'évolution de sa solution dans l'eau pure.

Si la viscosité ne change pratiquement pas, on observe un relèvement du pH qui passe de 2,3 à 5,6 pour une solution contenant 0,1 Te au litre. La cryoscopie fournit au début un poids moléculaire apparent en Te³, constant entre 0,2 Te et 0,05 Te au litre et qui atteint la limite correspondante à l'acide orthotellurique en 48 heures, à 18°. Les mesures de conductibilité (déjà faites par les auteurs précédents) montrent qu'il faut attendre 3 jours environ pour atteindre pratiquement l'équilibre.

Nous avons observé que l'accroissement du pH accélère beaucoup cette transformation; sa durée totale passe de quelques minutes dans la soude o, 1N à une semaine dans l'acide sulfurique o, 1N, pour une solution contenant o, 1Te au litre.

. Titrimétrie. — On a suivi, dès sa formation, la neutralisation par la soude d'une solution d'acide allotellurique. Par voie cryoscopique, conductimétrique et potentiométrique, on a constaté que les courbes de neutralisation rejoignent celles de l'acide orthotellurique au point singulier correspondant à Na: Te = 1, pour se confondre avec ces dernières de part

et d'autre du point Na: Te = 2. Les deux acides donnent donc finalement les deux mêmes sels TeO<sup>4</sup>HNa et TeO<sup>4</sup>Na<sup>2</sup>, et l'on peut titrer le tellure sous ces deux états de la même façon, la phtaléine virant exactement au moment de la formation du premier sel, en présence de glycérine. Notons d'ailleurs que la distinction des deux formes, basée, suivant Mylius, sur la précipitation de l'acide allo par les alcalis et les carbonates alcalins, n'est pas fondée. Il y a toujours dépôt de tellurate dès que la solution est suffisamment concentrée (¹).

Une autre particularité fort importante a été encore observée.

Les courbes de neutralisation présentent toujours un accident notable aux environs du point correspondant à Na: Te = 0,09 ou, en corrigeant de l'acide orthotellurique présent, à Na: Te = 0,1; il existe, en particulier, un minimum très net sur la courbe de conductibilité; la branche ascendante correspond à la neutralisation d'une acidité très forte et, le long de cette courbe, la cryoscopie n'indique aucun changement de condensation. On pourrait utiliser ce point au dosage de l'acide allotellurique dans un mélange.

Par suite de l'évolution des solutions, la cryoscopie fournit un poids moléculaire moyen apparent, connu par défaut, en Te<sup>3,2</sup>, et la conductimétrie révèle une acidité forte, correspondant à une condensation, connue par excès, en Te<sup>40</sup>, quand on fait abstraction de l'acide orthotellurique présent. L'écart entre ces deux nombres extrêmes paraît cependant encore trop grand pour qu'on puisse regarder l'acide allotellurique pur comme un composé unique. Il doit contenir un constituant acide fort qui serait l'homologue de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>, à la condensation près, et la neutralisation ramène le tout à l'état de sel non condensé.

Déshydratation. — Contrairement à l'acide orthotellurique, l'acide allo perd facilement de l'eau dans le vide sec, ou dans l'étuve dès 80°; on atteint la formule TeO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> en quelques heures à 120°.

La substance, qui se pulvérise facilement, ne donne pas de diagramme aux rayons X; elle est légèrement hygroscopique, mais difficilement soluble dans l'eau où elle reproduit les caractéristiques déjà trouvées sur l'acide allotellurique. Mais elle est devenue insoluble dans l'acide azotique, qui

<sup>(1)</sup> Notons d'ailleurs que les gommes initiales, qu'on doit considérer comme des solutions très concentrées de l'acide, évoluent beaucoup plus lentement et donnent pendant plusieurs jours des solutions diluées pratiquement identiques.

permettait tout à l'heure d'extraire l'acide allotellurique brut d'un mélange d'acides ortho et méta.

On voit quelle complexité présentent déjà les dérivés acides telluriques les moins évolués et l'étendue du programme de recherches qu'exige leur étude complète. On reviendra ailleurs en détail sur ce chapitre nouveau de la chimie minérale.

#### NOMINATIONS.

M. A. Guilliermond est désigné par l'Académie pour occuper, dans le Comité de patronage de l'Institut scientifique chérifien, la place vacante par le décès de M. H. Lecomte.

#### CORRESPONDANCE.

M. le MINISTRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE invite l'Académie à lui présenter une liste de deux candidats pour chacune des deux places vacantes au Bureau des Longitudes, par le décès de M. P. Painlevé et de M. B. Baillaud.

(Renvoi à la division des Sciences mathématiques.)

L'Université Harvard prie l'Académie de vouloir bien se faire représenter à la célébration de son Tricentenaire au mois de septembre 1936.

- M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :
- 1° Les Mammifères de France, par Robert Didier et Paul Rode. Préface de Bourdelle. (Présenté par M. E.-L. Bouvier.)
- 2° FAUNE DE FRANCE. 29. Myriapodes diplopodes (Chilognathes I), par H. W. Brolemann. (Présenté par M. E.-L. Bouvier.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur une propriété des transformations dans l'espace de deux variables complexes. Note de M. Alexandre Miniatoff, présentée par M. J. Hadamard.

D'après un théorème de M. Julia, si w = f(z) est une fonction holomorphe dans le cercle |z| < 1 le transformant en un domaine intérieur à

ce cercle et si f(1) = 1 et  $f'(1) = \gamma(1)$ , on a l'inégalité

$$\frac{\|(w+1)\|^2}{\|1-\|\|w\|\|^2} \le \gamma \frac{\|z-1\|^2}{\|1-\|z\|^2}.$$

En utilisant les recherches récentes de M. Bergmann (²), on peut généraliser ce théorème au cas des transformations dans l'espace de deux variables complexes. Tout d'abord, on trouve facilement une généralisation du théorème en question dans le cas : 1° d'une hypersphère  $\mathcal{H}[|z_4|^2+|z_2|^2\leqslant 1]$ , où le point Q(1, 0) joue le rôle du point z=1 du plan, et 2° d'un bicylindre  $\mathcal{L}[|z_4|\leqslant 1,|z_2|\leqslant 1]$  le point Q(1, 0) ou bien le point Q'(1, r) correspondant au point z=1. A cet effet, on considérera une transformation

(i) 
$$w_k = f_k(z_1, z_2), k = 1, 2,$$

[les  $f_k$  holomorphes dans  $\mathcal{H}$  (ou  $\mathcal{E}$ )] transformant  $\mathcal{H}$  (ou  $\mathcal{E}$ ) en un domaine  $\mathcal{G} \subset \mathcal{H}$  (ou  $\subset \mathcal{E}$ ); cette transformation étant dérivable au point Q (ou Q') de la frontière et transformant le point Q (ou Q') en luimême. On obtient alors : 1° pour  $\mathcal{H}$ ,

$$\frac{||\mathbf{1} - w_4|^2}{|\mathbf{1} - |w_4|^2 - |w_2|^2} \leq \gamma_4 \frac{||\mathbf{1} - z_4|^2}{|\mathbf{1} - |z_1|^2 - |z_2|^2}, \qquad \gamma_4 = \left(\frac{\partial w_4}{\partial z_4}\right),$$

où la dérivée est prise au point Q; 2° pour & et pour le point Q,

$$\frac{||\mathbf{1}-\mathbf{w}_1||^2}{1+||\mathbf{w}_1||^2} \leq \gamma_1 \frac{||\mathbf{1}-\mathbf{z}_4||^2}{1+||\mathbf{z}_4||^2},$$

γ<sub>1</sub> ayant la même signification qu'avant, tandis que pour le point frontière Q on obtient, en plus, une inégalité analogue en remplaçant l'indice 1 par 2.

Les inégalités précédentes peuvent être généralisées au cas d'un domaine & quelconque, pourvu que la frontière de & satisfasse, au voisinage de Q, à certaines conditions, étudiées par M. Bergmann (loc. cit., p. 18 et 97).

Ces conditions assurent l'existence des domaines  $\mathcal{J}$  et  $\mathfrak{A}$  (*Vergleichs-körper*),  $\mathcal{J} \subset \mathfrak{B} \subset \mathfrak{A}$ , ayant le point Q sur leur frontière et qui sont obtenus par des transformations pseudoconformes d'une hypersphère  $\mathcal{K}$ . En plus

<sup>(1)</sup> f(z) et f'(z) désignent les limites (dont l'existence est supposée) de f(z) et f'(z) quand z tend vers z en venant de l'intérieur du cercle.

<sup>(2)</sup> Voir Bergmann, Journal für d. reine u. ang. Mathematik, 169, 1932, p. 1-40 et 172, 1934, p. 89-128.

les frontières de  $\mathcal{J}$ ,  $\mathcal{B}$  et  $\mathcal{A}$  possèdent, en Q, une normale commune. En prenant Q comme origine, la normale comme axe de  $x_1(z_1 = x_1 + iy_1)$  et les autres axes d'une manière convenable, on obtient l'inégalité

$$(2) \frac{\sigma_{2} |w_{4}|^{2}}{w_{4} + \overline{w_{1}} + (2\alpha_{2} - \sigma_{2}) |w_{4}|^{2} - \sigma_{2} |w_{2} \frac{1 + \alpha_{2} w_{1}}{1 + \beta_{2} w_{4}}|^{2}} \\ \leq \Gamma \frac{\sigma_{4} |z_{4}|^{2}}{z_{4} + \overline{z_{1}} - (2\alpha_{4} + \sigma_{4}) |z_{4}|^{2} - \sigma_{4} |z_{2} (1 + \beta_{4} z_{1}) (1 - \alpha_{2} z_{2})|^{2}},$$

où les quantités  $\sigma_k$ ,  $\alpha_k$ ,  $\beta_k$  (k=1,2) dépendent de la forme de  $\mathcal{B}$  au voisinage du point Q et où  $\Gamma = (\partial w_1/\partial z_1)$  désigne la dérivée prise au point Q.

L'inégalité (2) se démontre en considérant la transformation T donnée par (1) et les transformations  $T_4$  et  $T_2$  qui représentent  $\mathcal{I}$  et  $\mathcal{C}$  sur une hypersphère  $\mathcal{K}$ . En effet,  $T_2TT_1^{-1}$  transforme  $\mathcal{K}$  en un domaine  $\mathcal{F} \subset \mathcal{K}$  et, en appliquant les résultats précédents, on obtient (2).

Des inégalités analogues peuvent être obtenues encore dans d'autres cas, par exemple pour les points  $Q_2$  (voir Bergmann, *loc. cit.*, p. 101) pour lesquels les domaines  $\mathcal{J}$  et  $\mathcal{C}$  proviennent d'un bicylindre.

La méthode exposée ici permet de généraliser la plupart des théorèmes liés au théorème de M. Julia.

THÉORIE DES FONCTIONS. — Sur le nombre des singularités transcendantes des fonctions inverses d'une classe d'algébroïdes. Note de M. Georges Valiron, présentée par M. Émile Borel.

Si u(z) est une algébroïde méromorphe à v branches définie par

$$A_{\nu}(z)u^{\nu}+\ldots+A_{\nu}(z)=0,$$

où les  $A_j(z)$  sont des fonctions entières et si sa fonction caractéristique T(r,u) vérifie la condition

$$\lim_{r=\infty} \frac{\mathrm{T}(r, u)}{(\log r)^2} < \infty,$$

u(z) possède au plus v valeurs asymptotiques distinctes; sa fonction inverse possède au plus v singularités transcendantes (distinctes sur la surface de Riemann correspondante).

On établit d'abord aisément que les fonctions caractéristiques  $T(r, \Lambda_j/\Lambda_s)$  vérifient aussi la condition (2); il s'ensuit que les  $A_j(z)$  sont des fonctions entières d'ordre nul (sans zéros communs) dont l'une au moins est égale à 1

pour z = 0; leurs fonctions caractéristiques  $T(r, A_j)$   $(j = 0, 1, ..., \nu)$ , vérifient aussi la condition (2). Si l'on pose

$$\Lambda_j(z) = \sum_{n=0}^{\infty} c_m^j z^m \quad (j=0, 1, \ldots, \nu)$$

et si l'on désigne, pour chaque m, par  $c_m$  le plus grand des v + 1 nombres  $|c_m^j|$ , la fonction

$$M(r) = \sum_{m=0}^{\infty} c_m r^m$$

est telle que

$$\overline{\lim_{r\to\infty}} \frac{\log \mathrm{M}(r)}{(\log r)^2} < \infty,$$

et l'on a par suite

$$\lim_{m = \infty} \frac{-\log c_m}{m^2} > 0.$$

Si l'on construit, à partir des points de coordonnées  $(m, -\log c_m)$ , le polygone de Newton introduit par M. Hadamard, on définit une suite de nombres non décroissants et non bornés  $R_m$ , tels que  $c_m R_1 R_2 \dots R_m \le c_0$ , l'égalité ayant lieu notamment lorsque  $R_m < R_{m+1}$ . D'après (3), on a

$$\overline{\lim_{m\to\infty}}\frac{\log R_m}{m}>0;$$

donc

$$\frac{\overline{\lim}}{\lim_{m \to \infty} \frac{R_{m+1}}{R_m}} > 1.$$

Prenons m tel que  $R_{m+1} > R_m k^3$  (k > 1). Pour  $k R_m < r < k^2 R_m$ , on aura

$$\mathbf{M}(r) < c_m r^m \left[ \mathbf{I} + \sum_{q=1}^{\infty} \left( \frac{r}{\mathbf{R}_{m+1}} \right)^q + \sum_{q=1}^m \left( \frac{\mathbf{R}_m}{r} \right)^q \right] < c_m r^m \left( \mathbf{I} + \frac{2}{k-1} \right).$$

Pour étudier u(z) dans les couronnes  $\Gamma_m$  définies par  $kR_m < |z| < k^2R_m$ , on peut, avec M. Montel, considérer les fonctions  $u(R_m z)$  dans la couronne  $\Gamma: k < |z| < k^2$ . Pour chaque m de la suite considérée, l'un des j au moins est tel que  $|c_m^j| = c_m$ , on peut extraire une autre suite pour laquelle cette égalité a lieu pour le même j. Posons

$$\mathbf{A}_{p}(z \mathbf{R}_{m}) = c_{m} z^{m} \mathbf{R}_{m}^{m} h(z, p, m) \qquad (p = 0, 1, 2, \dots, \nu).$$

Les fonctions h(z, p, m) sont bornées dans leur ensemble dans  $\Gamma$ ; on peut extraire de la suite des m une autre suite pour laquelle chaque suite

h(z, p, m)  $(p = 0, 1, ..., \nu)$  et m variable) convergera uniformément dans  $\Gamma$  vers une fonction limite h(z, p) qui est holomorphe ou constante finie. En outre, h(z, j) n'est pas la constante o; car, pour chaque |z| = r, le maximum de  $|A_j(z)|$  est supérieur à  $c_m r^m$ , donc le maximum de |h(z, j, m)| sur un cercle de  $\Gamma$  est au moins I. Il s'ensuit que, dans  $\Gamma$ , les  $u(R_m z)$  correspondant à la suite extraite considérée convergent uniformément vers les solutions de

(5) 
$$h(z, v) y^{v} + h(z, v-1) y^{v-1} + ... + h(z, o) = o.$$

Si, sur un chemin allant à l'infini, une branche u(z) tend vers a, fini ou infini, l'équation (5) admet la constante a pour solution, elle se décompose;  $\Gamma_m$  est la projection d'un anneau fermé à un ou plusieurs feuillets de la surface de Riemann à  $\nu$  feuillets correspondant à u(z) tel que dans la suite de ces anneaux u(z) converge uniformément vers a. Ceci rend manifeste les conclusions de l'énoncé.

Si g(z) est une fonction entière satisfaisant à (2),  $a_n$  son  $n^{\text{tême}}$  zéro et

$$\frac{f(z)}{g(z)} = \sum \frac{\mathrm{B}_n}{z - a_n}, \quad |\mathrm{B}_n| < \mathrm{K} \; \mathrm{fini},$$

f/g tend vers o lorsque z s'éloigne indéfiniment à l'extérieur de régions entourant les zéros de g; f vérifie aussi (2). Alors, si E(v) est le premier membre d'une équation algébrique de degré  $\nu$  ayant toutes ses racines distinctes,  $g^{\nu}E(u-f/g)+1=0$  définit une algébroïde à  $\nu$  branches vérifiant (2) et admettant effectivement  $\nu$  valeurs asymptotiques.

Remarquons que, sans faire d'hypothèses sur T(r, u), on peut construire la suite  $R_m$ : le théorème reste vrai si les  $R_m$  satisfont à (4). On peut, dans cet ordre d'idées, compléter un théorème de M. Hadamard (1). Si la suite des  $R_m$  relatifs à une fonction entière A(z) satisfait à (4), la suite h(z, m) analogue à h(z, p, m) a une fonction limite non nulle, il existe une suite de cercles sur lesquels  $|A(z)| > c_m r^m \alpha$ ,  $\alpha > 0$  fixe, A(z) prend une infinité de fois toute valeur finie.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 135, 1902, p. 1309.

THÉORIE DU POTENTIEL. — Couronnes à potentiel logarithmique constant et relations intégrales caractéristiques de l'ellipse. Note (') de M. Pierre Dive, présentée par M. Élie Cartan.

Nous appellerons couronne toute couche comprise entre deux courbes fermées sans point double, dont l'une est intérieure à l'autre.

Soient  $C_4$  la courbe intérieure,  $C_2$  la courbe extérieure limitant le le domaine S d'une couronne dont la densité est égale à l'unité. Désignons par P(x, y) un point du domaine ouvert  $\mathcal{O}$  intérieur à  $C_4$  (cavité), par M(x', y') un point variable de S, et par s la distance PM. Le potentiel logarithmique  $\psi$  de la couronne est défini, dans  $\mathcal{O}$ , par la formule

$$\psi \equiv \iint_{S} \operatorname{Log} \frac{1}{s} dS.$$

Prenons un point O de  $\omega$  comme origine des axes Ox et Oy, et décrivons autour de ce point un cercle  $\Gamma$ , de rayon a, tout entier intérieur à C<sub>1</sub>. Choisissons P dans  $\Gamma$  et posons  $\Omega P = r$ ,  $(\Omega x, \Omega P) = \varphi$ ,  $\Omega M = \varphi$ ,  $(\Omega x, \Omega M) = \theta$ .

Comme  $r < \rho$ , on peut développer  $\psi$  en série absolument et uniformément convergente suivant les puissances entières de r

(1) 
$$\psi \equiv \frac{1}{2} \left[ \int_{0}^{2\pi} \rho_{2}^{2} \operatorname{Log} \frac{\sqrt{e}}{\rho_{2}} d\theta - \int_{0}^{2\pi} \rho_{4}^{2} \operatorname{Log} \frac{\sqrt{e}}{\rho_{1}} d\theta \right] + r \int_{0}^{2\pi} (\rho_{1} - \rho_{1}) \cos(\theta - \varphi) d\theta$$

$$+ \frac{r^{2}}{2} \int_{0}^{2\pi} \operatorname{Log} \frac{\rho_{2}}{\rho_{1}} \cos 2(\theta - \varphi) d\theta$$

$$+ \sum_{n=3}^{\infty} \frac{r^{n}}{n} \frac{1}{n-2} \int_{0}^{2\pi} \left( \frac{1}{\rho_{4}^{n-2}} - \frac{1}{\rho_{2}^{n-2}} \right) \cos n(\theta - \varphi) d\theta,$$

où ρ<sub>4</sub> et ρ<sub>2</sub> sont les rayons vecteurs de C<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>.

Le potentiel logarithmique  $\psi$  est une fonction analytique de x et y dans D. Pour que cette fonction se réduise à une constante dans ce domaine, il suffit qu'elle soit constante dans l', ce qui exige que tous les termes de la série précédente soient nuls, sauf le premier, quels que soient r(< a) et  $\varphi$ . Et pour cela, il est nécessaire et suffisant qu'on ait

(2) 
$$\int_0^{2\pi} e^{-2i\theta} \operatorname{Log} \frac{\rho_2}{\rho_1} d\theta = 0 \quad \text{et} \quad \int_0^{2\pi} e^{-in\theta} \left( \frac{1}{\rho_1'' - 2} - \frac{1}{\rho_2'' - 2} \right) d\theta = 0$$

pour toute valeur positive entière de n.

<sup>(1)</sup> Séance du 18 février 1935.

Si l'on désigne par  $x_0$ ,  $y_0$  les coordonnées du pôle O, par rapport à un système d'axes indéterminé, et si l'on pose

$$z' = x' + iy', \qquad \zeta = (x' - x_0) + i(y' - y_0),$$

on trouve que les deux équations (2) équivalent la condition nécessaire et suffisante

$$\iint \frac{dS}{\zeta^n} = 0,$$

qui doit être satisfaite pour toute valeur positive entière de n.

On sait que les couronnes limitées par des ellipses homothétiques, par rapport à leur centre, ont un potentiel logarithmique constant. Elles satisfont donc nécessairement les conditions (2), (3).

Pour former le potentiel logarithmique  $\psi_i$  d'une couche plane  $S_i$  simplement connexe, limitée par une courbe fermée  $C_i$  sans point double, on peut employer un procédé analogue au précédent. En un point P(x, y) d'un cercle  $\Gamma$  de centre O, complètement intérieur à  $S_i$ ,  $\psi_i$  sera la somme du potentiel  $\psi_{\Gamma}$  de la couche couvrant  $\Gamma$  et du potentiel  $\psi_{\sigma_i}$  de la couronne  $\sigma_i$  limité par  $C_i$  et  $\Gamma$   $\psi_i = \psi_{\Gamma} + \psi_{\sigma_i}$ . On a  $\psi_{\Gamma} = -\alpha r^2 + \gamma$ ,  $\alpha$  et  $\gamma$  étant des constantes positives, et  $\gamma \leq \alpha = \pi/2$ . Il vient ainsi

(4) 
$$\psi_{1} \equiv \frac{1}{2} \int_{0}^{2\pi} \sigma_{1}^{2} \log \frac{\sqrt{e}}{\rho_{1}} d\theta + x \int_{0}^{2\pi} \rho_{1} \cos \theta d\theta + y \int_{0}^{2\pi} \rho_{1} \sin \theta d\theta - \frac{x^{2}}{2} \left(\pi - \int_{0}^{2\pi} \log \rho_{1} \cos 2\theta d\theta\right) + xy \int_{0}^{2\pi} \log \rho_{1} \sin 2\theta d\theta - \frac{y^{2}}{2} \left(\pi + \int_{0}^{2\pi} \log \rho_{1} \cos 2\theta d\theta\right) + \sum_{n=3}^{\infty} \mathcal{R} \frac{z^{n}}{n} \iint_{\sigma_{1}} \frac{dS}{\zeta^{n}} (1).$$

Je dis que si l'on a

$$\iint_{\sigma_t} \frac{dS}{\zeta^n} = 0$$

pour toute valeur entière de  $n \ge 3$ , la courbe  $C_4$  est une ellipse. En effet,  $\psi_1$  se réduit alors à un polynome du second degré, et l'on sait que, par un choix convenable des axes de coordonnées, on peut lui donner la forme

$$-Ax^2 - By^2 + C.$$

<sup>(1)</sup> Le symbole & signifiant partie réelle de.

Or, nous avons établi qu'une telle expression représente toujours le potentiel logarithmique d'une ou deux ellipses pourvu qu'on ait

(6) 
$$A > 0, \quad B > 0, \quad C \le 2 \frac{AB}{A+B}.$$

Il est visible, sur la formule (5), que  $A + B = \pi$ . D'autre part, AB est positif, sans quoi les surfaces équipotentielles de l'attraction newtonienne du cylindre homogène indéfini, de section droite  $S_1$ , seraient des cylindres hyperboliques, ce qui est impossible. A et B sont donc positifs. Pour montrer que la dernière condition est satisfaite nécessairement, nous considérons une couche  $S_1$ , homothétique de  $S_1$ , dans le rapport  $\lambda < 1$ , dont le potentiel satisfait à cette condition.  $S_1$  étant une ellipse,  $S_1$  en est une aussi.

Réciproquement, si  $C_1$  est une ellipse, la condition (5) est vérifiée, quel que soit le cercle  $\Gamma$  intérieur à  $C_4$ . Cela résulte de ce que le développement de  $\psi_1$  en série entière est unique. La relation intégrale (5) s'écrit d'ailleurs

$$\int_{0}^{2\pi} e^{-in\theta} \frac{d\theta}{\rho_{1}^{n+2}} = 0 \qquad (n = 3, 4, \ldots).$$

Elle peut affecter des formes diverses intéressantes auxquelles on eût été difficilement conduit par une voie purement géométrique.

La comparaison des inégalités (6) et de la formule (4) fournit encore de curieuses propriétés de l'ellipse.

THÉORIE DES FONCTIONS. — Limitation pour la variation d'un angle dans le cas d'une transformation pseudoconforme dans l'espace de deux variables complexes. Note de M. Boris Fuchs, présentée par M. Élie Cartan.

Considérons un domaine  $\mathfrak{B}$  borné dans l'espace de deux variables complexes. M. Bergmann (†) a introduit dans un tel domaine une métrique hermitienne intrinsèque  $d\mathbf{s}^2 = \mathbf{H}(dz, \overline{dz})$ , où  $\mathbf{H}(X, \overline{Y}) = \Sigma T_{m\overline{n}} X_m \overline{Y}_n$ ,  $T_{m\overline{n}} = \partial^2 \log K / \partial z_m \partial \overline{z}_n$  (2), invariante par rapport aux transformations

<sup>(1)</sup> Voir Bergmann, B<sub>1</sub>, Journal de Crelle, 169, 1932, p. 1-40; B<sub>2</sub>, Journal de Crelle, 172, 1934, p. 89-128, et B<sub>3</sub>, Rend. d. R. Acc. nazion. d. Lincei, 6° série, 19, 1934, p. 474-478.

<sup>(2)</sup> K est la fonction-noyau (Kernfunktion) du domaine & (cf. B<sub>1</sub>, § 1).

pseudoconformes du domaine  $\mathfrak{B}$ . L'angle entre deux vecteurs  $X = \{X_k\}$  et  $Y = \{Y_k\}$  (k = 1, 2), issus d'un point P du domaine, peut être mesuré dans la métrique euclidienne et dans la métrique non-euclidienne indiquée plus haut. En désignant par  $\psi$  et  $\Psi$  les deux mesures de cet angle ainsi obtenues, on a

(1) 
$$\cos \psi = \frac{\mathbf{Re}[\Pi(X, \overline{Y})]}{S_1 S_2}, \quad \cos \Psi = \frac{\mathbf{Re}[\mathbf{H}(X, \overline{Y})]}{S_1 S_2},$$

où 
$$H(X, \overline{Y}) = \Sigma X_k \overline{Y}_k$$
,  $S_1^2 = H(X, \overline{X})$ ,  $S_2^2 = H(Y, \overline{Y})$ ,  $S_1^2 = H(X, \overline{X})$ ,  $S_2^2 = H(Y, \overline{Y})$  et  $Re[\ldots]$  désignent la partie réelle de  $[\ldots]$ .

Considérons maintenant les deux plans analytiques  $\mathfrak U$  et  $\mathfrak V$  passant par le point P et le vecteur X respectivement par P et Y. L'angle de ces deux plans est par définition la borne inférieure des angles entre deux vecteurs, appartenant l'un à  $\mathfrak U$ , l'autre à  $\mathfrak V$ . Cet angle mesuré dans la métrique euclidienne (respectivement non-euclidienne) sera désigné par f (respectivement f). Pour le vecteur X du plan  $\mathcal U$  on peut trouver un vecteur Y' (ou bien Y') dans le plan  $\mathcal V$ , formant avec X l'angle f (ou bien f). En désignant par  $\varphi$  (ou bien  $\Phi$ ) l'angle entre Y et Y' (ou bien Y') on peut écrire les égalités suivantes

(2) 
$$\sin \mathbf{f} = \frac{\sqrt{\varpi} |X_1 \overline{Y}_2 - X_2 \overline{Y}_1|}{\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2}, \qquad \varpi = T_{1\overline{1}} T_{2\overline{2}} - |T_{1\overline{2}}|^2,$$

(3) 
$$\cos \mathbf{f} e^{i\Phi} = \frac{\mathbf{H}(X, \overline{Y})}{\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2}, \quad \cos \Psi = \cos \mathbf{f} \cos \Phi,$$

et des formules analogues pour les angles mesurés dans la métrique euclidienne qu'on obtient en remplaçant  $\mathbf H$  par H et  $\mathscr O$  par 1. En utilisant quelques inégalités du Mémoire  $B_3$  (§ 2) on obtient

(4) 
$$k^{-1} \sin \mathbf{f} \leq \sin f \leq k \sin \mathbf{f}$$
,  $k = e^{-1} \left(1 + \sqrt{1 - p^2}\right)$ ,  $p = \frac{2\sqrt{\varpi}}{(T_{11} + T_{22})} \leq 1$ .

On a en outre  $(m/M)^3 \le p \le r$ ; M et m désignant la distance maximum et minimum du point P à la frontière de **B** (cf. B<sub>3</sub>, § 3).

De (4) découle, pour l'angle  $f^*$  correspondant à f dans une transformation pseudo-conforme de  $\mathfrak{B}$  en  $\mathfrak{B}^*$  (1), la formule

$$(5) (k^*k)^{-1}\sin f \leq \sin f^* \leq k^*k\sin f.$$

<sup>(1)</sup> La transformation de  $\mathfrak{B}$  en  $\mathfrak{B}^*$  étant donnée par  $z_k^* = f_k(z_1, z_2)$ , k = 1, 2 le vecteur  $X^*$  correspondant à X est donné par  $X_k^* = \partial f_k/\partial z$ ,  $X_1 + \partial f_k/\partial z_2$ ,  $X_2$ , les dérivées étant prises au point P.

Dans des cas assez généraux quand le point P s'approche d'un point Q de la frontière de B, p tend vers o. Dans quelques cas important (par exemple pour les points Q<sub>2</sub> et Q<sub>3</sub> du Mémoire B<sub>2</sub>, p. 97 et 102), on peut préciser l'ordre de décroissance de p vers o d'une manière assez exacte.

D'après (2) on obtient facilement la formule

(6) 
$$S_{1}^{\star}.S_{2}^{\star}\sin f^{\star} = |\partial(z_{1}^{\star},z_{2}^{\star})/\partial(z_{1},z_{2})|S_{1}.S_{2}\sin f,$$

qui peut également servir pour évaluer  $\sin f^*/\sin f$  (†). Pour comparer l'angle  $\Phi$  avec  $\varphi$  on a la formule

(7) 
$$\cos(\boldsymbol{\Phi} - \boldsymbol{\varphi}) = \frac{|\mathbf{L}_{4'}^2 + \mathbf{L}_{2}^2 - 2(p\sqrt{\varpi})^{-1}\sin^2\mathbf{f}|}{2\mathbf{L}_{4}\mathbf{L}_{2}\cos f\cos\mathbf{f}}, \quad \mathbf{L}_{k} = \frac{\mathbf{S}_{k}}{\mathbf{S}_{k}}$$

de laquelle on obtient facilement des limitations pour φ

THÉORIE DES FONCTIONS. — Sur le deuxième problème de Cousin.
Note (2) de M. Peter Thullen, présentée par M. Julia.

- M. Henri Cartan (3) annonce d'intéressantes propositions relatives aux deux problèmes de Cousin. Rappelons en quoi consistent ces problèmes :
- I. On considère un domaine univalent D, dans l'espace de deux variables complexes w, z, et on le recouvre avec un ensemble dénombrable de domaines partiels  $D_i$ ; on se donne en outre, dans chaque  $D_i$ , une fonction méromorphe  $f_i(w, z)$ , de façon que, dans chaque intersection  $D_{ij}$  de  $D_i$  et  $D_j$ , la différence  $f_i f_j$  soit holomorphe. Existe-t-il alors une fonction F(w, z), méromorphe dans D tout entier, et telle que, dans chaque  $D_i$ ,  $F f_i$  soit holomorphe?
- II. A la place des  $f_i$  on se donne des fonctions holomorphes  $\varphi_i$ , de façon que dans chaque  $D_{ij}$  le quotient  $\varphi_i/\varphi_j$  soit holomorphe et différent de zéro. Existe-t-il une fonction  $\Phi$ , holomorphe dans D, et telle que, dans chaque  $D_i$ , le quotient  $\Phi/\varphi_i$  soit holomorphe et différent de zéro?

Nous dirons que le premier (ou le deuxième) théorème de Cousin est vrai pour un domaine D si, pour ce domaine, la réponse à la question I (ou à la question II) est affirmative quels que soient les domaines partiels  $D_i$  et les fonctions  $f_i$  (ou  $\varphi_i$ ).

<sup>(1)</sup> Voir aussi le travail de M. Bergmann, Journal de Crelle, 162, 1930, p. 256-264.

<sup>(2)</sup> Séance du 18 février 1935.

<sup>(3)</sup> Comptes rendus, 199, 1934, p. 1284-1287.

Or Cartan affirme qu'un domaine D pour lequel le premier théorème de Cousin est vrai est nécessairement un domaine d'holomorphie.

Mais des exemples simples montrent qu'il n'en est plus ainsi pour le deuxième théorème de Cousin. Néanmoins, on a le

Théorème I. — Si le deuxième théorème de Cousin est vrai pour un domaine D, tout point intérieur à H(D)(') est nécessairement un point intérieur à D ou un point frontière de D; en d'autres termes, H(D) est contenu dans la fermeture de D. En particulier, si D n'est pas un domaine d'holomorphie, D possède nécessairement un point frontière qui n'est pas point d'accumulation de points extérieurs: par suite, un domaine D dont tous les points frontières sont points d'accumulation de points extérieurs, et dans lequel l'un ou l'autre des deux théorèmes de Cousin sont vrais, est nécessairement un domaine d'holomorphie.

Le théorème I résulte du théorème suivant :

Théorème II. — Si chaque variété caractéristique (2) intérieure à D se laisse prolonger analytiquement dans H(D) en y restant régulière, alors H(D) est contenu dans la fermeture de D.

Une variété caractéristique intérieure à un domaine quelconque D ne se laisse donc pas toujours prolonger dans le domaine H(D) en y restant régulière.

GÉOGRAPHIE. — Sur le tracé de la vallée du Tafassasset au nord du Grand Erg du Ténéré et la probabilité de son prolongement, au Sud, jusqu'au Ichad. Note (3) de M. Louis Feyler, présentée par M. Jean Tilho.

Au cours de nombreuses reconnaissances méharistes effectuées de 1932 à 1934 à travers les plaines du Ténéré, à l'ouest de la ligne d'oasis qui s'allonge depuis le lac Tchad jusqu'à Djado, en passant par Bilma, j'ai relevé à maintes reprises des traces d'anciennes vallées, parfois très nettes, parfois plus ou moins dissimulées sous les sables, montrant que cette vaste région, aujourd'hui parfaite image du désert absolu, était autrefois irriguée

<sup>(1)</sup> H(D) désigne le domaine d'holomorphie associé à D (Regularitätshülle).

<sup>(2)</sup> Par variété caractéristique (régulière) dans un domaine D, on entend un ensemble de points de D, fermé dans D, et qui peut s'obtenir, au voisinage de chaque point, en égalant à zéro une fonction holomorphe.

<sup>(3)</sup> Séance du 18 février 1935.

par un puissant système hydrographique dont je me suis efforcé de mettre en évidence les principales caractéristiques.

L'artère centrale en était constituée par un grand fleuve, le Tafassasset, qui recevait de nombreux affluents, descendus des montagnes de l'Aïr et du Hoggar sur sa rive droite, des plateaux du Tassili sur sa rive gauche.

Je ne décrirai dans cette Note que les sections nouvellement découvertes du Tafassasset (voir le croquis, p. 727).

Les parties connues de cet ancien fleuve se limitaient alors à son cours supérieur depuis ses origines (Djebel Ounane) jusqu'au puits d'In Afelalah et, en aval de ce puits, à la première section de son cours moyen jusqu'à sa sortie de la région montagneuse non loin de la gara Toubeau (1): en tout 550km environ de parcours.

C'est là que commencèrent mes recherches: le Tafassasset, jusqu'alors bien dessiné entre des berges rocheuses, y débouche dans une vaste plaine sablonneuse où il semble divaguer et se perdre; mais je retrouve bientôt des traces de son ancien thalweg que jalonnent des alternances de sol argileux et ferme et de terrain poussiéreux et mou; ce n'est guère qu'à une dizaine de kilomètres plus loin que réapparaissent des berges basses sensiblement parallèles et distantes en moyenne de 2500 à 3000<sup>m</sup>.

L'oued s'élargit ensuite à 5000 ou 6000<sup>m</sup> après un nouvel épanouissement dû au confluent de deux vallées adjacentes, mais sans pour cela changer d'aspect: plaine sablonneuse à perte de vue de tous côtés, aucun relief rocheux, pas même de dunes; désert absolu. Sa direction générale vers le SSE se maintient sans changement depuis In Afelalah.

Vers le kilomètre 630 de son parcours, et sans modification sensible du terrain, l'oued s'infléchit brusquement vers le Sud-Ouest; ses berges deviennent moins distinctes, et, au ras du sol surchaussé, une intense réfraction aidant, la vallée devient difficile à discerner; comme j'ai encore à franchir 350km avant d'arriver au point d'eau de Fachi, et que toute trace de l'oued semble avoir disparu, je ne m'attarde pas plus longtemps à sa recherche et reprends ma route vers le Sud-Sud-Est: j'espère trouver à quatre journées de marche une autre vallée dont j'ai découvert l'existence deux mois auparavant, non loin de l'Adrar Madet, petit massif isolé au milieu des

<sup>(1)</sup> Au début de 1928 le lieutenant Toubeau a déterminé le cours du Tafassasset jusqu'à un petit rocher isolé de 4 à 5<sup>m</sup> de relief (dénommé depuis Gara Toubeau) situé à 225<sup>km</sup> environ au Sud-Sud-Est et en aval du puits d'In Afelalah.

sables, qui sert de repère aux voyageurs et au pied duquel passe la piste automobile d'Agadès à Blima.

J'arrive en vue de cette vallée 80km avant l'endroit prévu; je l'aperçois à une dizaine de kilomètres sur ma droite, nettement en contre-bas et barrée de place en place par de petites dunes vives; elle paraît très large et vient du Nord-Nord-Ouest; j'ai l'impression très nette que je viens de retrouver le Tafassasset, perdu de vue trois jours auparavant (cette impression se changera un peu plus tard en certitude, grâce à une reconnaissance effectuée dans cette zone par le Lieutenant Charvet peu de temps avant mon passage.)

Pendant une cinquantaine de kilomètres, je longe la berge orientale de cette grande vallée, toujours en direction du SSE; puis elle s'infléchit vers le SW; cette fois, je décide de suivre ce nouveau coude pas à pas, mais auparavant il me faut effectuer un va-et-vient de 240km pour me rendre à Fachi, où je dois renouveler ma provision d'eau et changer mes chameaux exténués contre des chameaux frais.

Je reprends mes recherches au point même où je les ai interrompues 12 jours plus tôt, c'est-à-dire vers le 870° kilomètre du parcours du Tafassasset; sa rive orientale est nettement dessinée par une pente d'une dizaine de mètres; sa rive occidentale, par contre, disparaît sous un moutonnement de dunes vives qui couvrent également une grande partie de l'ancien lit et le rendent méconnaissable; c'est ainsi que la piste automobile peut traverser cette large vallée d'un bord à l'autre, sans que les voyageurs venant d'Agadès puissent s'en rendre compte, leur horizon étant masqué de tous côtés par des chevauchements dunaires.

Nous sommes là en effet sur la bordure septentrionale du Grand Erg du Ténéré, véritable mer de sables mouvants, s'étendant sur plus de 150000km², depuis les monts de l'Aïr jusqu'au pied du massif du Tibesti. Néanmoins, je réussis à relever dans cette zone confuse, encore une centaine de kilomètres du parcours de l'ancien fleuve, puis tous vestiges de vallée disparaissent sous l'accumulation des dunes : le cours du Tafassasset se trouve ainsi fixé désormais sur environ 1000km.

En trois dures journées, je traverse ensuite le Grand Erg pour atteindre, sur ses lisières méridionales, à 125km de là, un petit groupe d'anciens volcans (1), distant d'une centaine de kilomètres seulement du massif de

<sup>(1)</sup> Ce petit groupe volcanique couvre une superficie d'environ 1200km² et comprend une dizaine de bouches ayant un relief au-dessus de la vallée d'environ 100 à 200m (estimation à simple vue).

Termitt où je trouverai en abondance pâturages pour mes chameaux et eau pour mes hommes.

Une grande vallée longe le pied occidental des falaises de Termitt et du soubassement rocheux d'où émergent les anciennes bouches volcaniques de Gossolorom et d'Ardiguinga; j'en relève le tracé et constate qu'elle vient du Nord-Ouest: elle semble sortir du Grand Erg à une vingtaine de kilomètres à l'ouest de l'Ehi Ardiguinga.

Ne serait-elle pas la continuation du Tafassasset réapparaissant au sud de la grande barrière de sables? Sous réserve de contrôle ultérieur (qu'un nouveau séjour dans ces régions me permettra peut-être de mener à bien) je suis assez enclin à adopter provisoirement cette hypothèse. En supposant que l'avenir la confirme, la preuve serait faite que le Tafassasset était un affluent direct du lac Tchad, car la vallée de Termitt se prolonge vers le Sud-Est par celle du Dilia dont on peut suivre aisément le parcours jusqu'à Nguigmi, où elle débouche au fond du golfe nord-ouest du lac, golfe dont elle explique l'origine.

Depuis le Djebel Ounane, au nord du Hoggar, jusqu'au lac Tchad, la longueur de l'ancien parcours du Tafassasset atteindrait ainsi 1550km environ.

## Remarques de M. J. Tilho au sujet de la Note de M. Louis Feyler.

La belle exploration du capitaine Feyler à travers les parties les plus désolées du Sahara central apporte une confirmation des plus nettes à l'hypothèse formulée ici même, il y a un peu plus d'un an, au sujet du rattachement probable du Tafassasset au bassin du Tchad plutôt qu'à celui du Niger (¹). Cette confirmation a été obtenue au cours d'une reconnaissance qui constitue l'une des plus magnifiques performances qu'aient réalisées nos méharistes: tenter sans guide une randonnée de 700km à travers une immense zone de désert absolu, pour y découvrir d'incertains vestiges de cours d'eau depuis longtemps disparus, est une entreprise hardie, exigeant non seulement de l'audace et de la volonté, mais aussi une très grande habitude des longues étapes sahariennes; un tel effort atteint en effet l'extrême limite de résistance des meilleurs chameaux à la fatigue, à la soif et à la faim, surtout quand il se place à la fin d'une tournée de plusieurs mois.

<sup>(1)</sup> Conrad Kilian et J. Petit-Lagrange, Comptes rendus, 197, 1933, p. 1299.

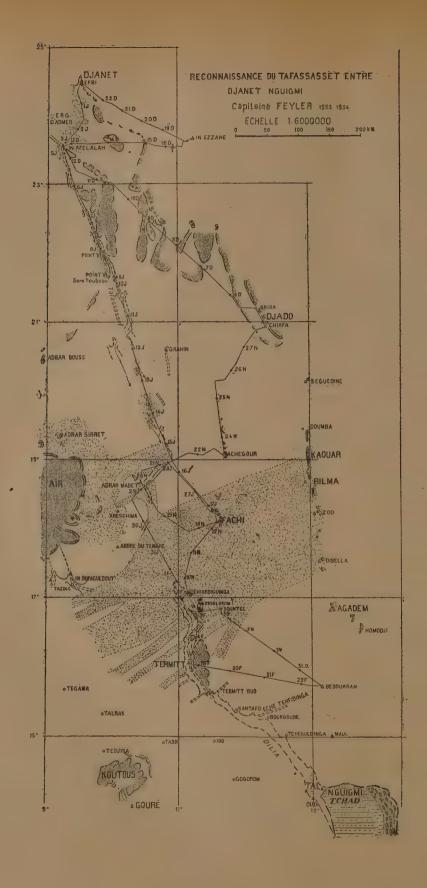
De tels trajets n'ayant jamais été affrontés ni par les Touaregs ni par les Toubous les plus intrépides, les directions à suivre, déterminées préalablement à l'aide de cartes rudimentaires, étaient réglées à la boussole de poche, avec obligation de s'en écarter le moins possible, même au prix de l'abandon des recherches entreprises, quand elles paraissaient devoir comporter des retards trop importants.

C'est ainsi qu'après avoir reconnu le grand coude vers le Sud-Ouest que fait le Tafassasset à peu près à mi-distance entre les points cotés 750 et 400 par Kilian et Petit-Lagrange, et l'avoir suivi pendant une quinzaine de kilomètres sans en apercevoir la fin, le capitaine Feyler dut se résigner à reprendre sa direction primitive de marche vers le point d'eau de Fachi. Trois jours plus loin, il se trouvait dans une large vallée dont l'orientation, l'importance et les caractères généraux lui faisaient supposer qu'elles pourrait être le prolongement du Tafassasset; mais ne pouvait-il aussi bien supposer que le grand coude observé ne fût justement l'amorce du changement de direction qui, selon la thèse touareg, recueillie et adoptée par Barth, Duveyrier, Foureau, etc., ramènerait le Tafassasset vers l'oued d'In Azaoua, ancien tributaire du Niger? ( ¹).

Cette grave incertitude fut de courte durée: le lieutenant Charvet, des méharistes de l'Air, était heureusement passé par là trois semaines plus tôt, cherchant lui aussi les vestiges du Tafassasset, au cours d'un beau raid de 750km (15-29 décembre 1933) qui l'avait amené à raccorder son levé à celui de Toubeau; la comparaison des levés de Feyler et de Charvet, supprimant leurs lacunes respectives, à l'exception d'une quarantaine de kilomètres environ, démontre que ce grand coude vers le Sud-Ouest se redresse vers le 50° km et que le Tafassasset, retrouvant sa direction SSE, vient bien passer au pied de l'Adrar Madet, avant de se perdre sous les amoncellements de dunes du Grand Erg du Ténéré.

Que devient-il ensuite? Se continue-t-il jusqu'au Tchad par les vallées de Termitt et de Dilia, comme le suppose Feyler? L'hypothèse est fort séduisante, mais il se pourrait qu'elle ne se concilie pas d'une façon satisfaisante avec les déterminations altimétriques qui devront être faites

<sup>(1)</sup> Au cours de son raid de 1928, de Djanet à In Azaoua, le long du Tafassasset, Toubeau était arrivé à une conclusion assez nettement défavorable à l'hypothèse des Touaregs; mais le grand coude dont ils annonçaient l'existence ayant été trouvé par Feyler, à près de 100km au sud du point où Toubeau avait perdu le Tafassasset de vue, cette hypothèse redevenait admissible.



quelque jour dans cette région particulièrement défavorisée sous ce rapport.

De l'altitude du plus haut piton de Termitt (670<sup>m</sup> selon F. Rodd) on serait en effet tenté de déduire à simple vue (ce qui comporte naturellement une assez forte marge d'erreur) que la vallée de Termitt à l'endroit où elle émerge de la bordure sud du Grand Erg, pourrait être au moins à 450<sup>km</sup> audessus du niveau de la mer; tandis que plus au nord, celle du Tafassasset à son entrée dans ce même Grand Erg serait probablement un peu inférieure à 400<sup>m</sup>, Petit-Lagrange ayant déjà trouvé cette cote de 400<sup>m</sup> à plus de 180<sup>km</sup> en amont.

D'autre part, la possibilité de l'existence dans ces parages d'un ancien système lacustre en relations plus ou moins directes avec un Paléo-Tchad de grande étendue ne doit pas être perdue de vue (¹) et il se pourrait que le Tafassasset en ait été l'un des plus importants tributaires; Fachi, Bilma, Dibela, etc., dont les altitudes ne dépassent pas 320-330<sup>m</sup> représentent sans doute les points les plus bas de cette zone déprimée, où les sables charriés par les vents se sont amoncelés dans des conditions probablement analogues à celles que l'on peut observer de nos jours dans certaines îles des archipels du Tchad.

Le Capitaine Feyler aura sans doute encore l'occasion de retourner dans cette partie du Sahara tchadien que ses travaux ont puissamment contribué à nous faire connaître : il serait à souhaiter qu'il puisse en ce cas être muni des instruments indispensables aux mesures altimétriques concernant les hypothèses qui viennent d'être envisagées.

En terminant, je noterai que, si le problème géographique du Tafassasset a pu être ainsi résolu définitivement par Feyler, Charvet, Bédo et quelques autres méharistes, le mérite de l'impulsion initiale donnée à ces recherches revient au Colonel Vignon qui commandait à cette époque les troupes de la région de Zinder.

CHALEUR. — La réfrigération de l'eau par évaporation fractionnée. Note (2) de M. Paul Chambadal, présentée par M. J. Rey.

Le procédé de réfrigération de l'eau par évaporation consiste à établir au-dessus de la nappe d'eau une pression suffisamment faible pour qu'une

<sup>(1)</sup> H. Douville et Tilho, Compte rendus, 197, 1933, p. 1012 à 1016.

<sup>(2)</sup> Séance du 18 février 1935.

partie du liquide passe à l'état de vapeur, cette transformation se produisant aux dépens de la chaleur contenue dans l'eau liquide.

Prenons 1<sup>kg</sup> d'eau (que nous supposerons parfaitement désaérée), à la température absolue  $T_4$ . Pour refroidir cette eau jusqu'à la température  $T_2 < T_4$ , on doit créer dans l'enceinte où se trouve le liquide une pression égale à la tension de vapeur correspondant à la température  $T_2: p_2 = f(T_2)$ . Cette condition étant réalisée (par exemple, en reliant l'enceinte à l'aspiration d'un extracteur), le poids d'eau évaporé sera

$$P = \frac{T_1 - T_2}{r_2},$$

 $r_2$  étant la chaleur de vaporisation (en cal./kg) correspondant à la température  $T_2$ .

La vapeur produite sera refoulée dans un condenseur que nous supposerons alimenté avec un débit d'eau illimité à la température  $T_4$ ; la pression finale de la vapeur sera donc donnée par  $p_1 = f(T_4)$ . Dans ces conditions idéales, la compression de la vapeur depuis la pression  $p_2$  jusqu'à la pression  $p_4$  pourra être envisagée comme suit : compression adiabatique jusqu'à une pression intermédiaire  $p_i$  où la température de la vapeur atteint  $T_4$ , et compression isothermique de  $p_i$  à  $p_4$ . L'énergie absorbée par cette transformation peut être exprimée par la formule approchée

$$q = (T_1 - T_2) \left( \frac{r_2}{T_2} - \frac{T_1 - T_2}{T_1 + T_2} \right)$$
 cal. par kg de vapeur,

ou, en rapportant cette énergie à 1 kg d'eau à la température T,

$$q = \frac{(T_1 - T_2)^2}{T_2} - \frac{(T_1 - T_2)^2}{r_2(T_1 + T_2)}.$$

Si, au lieu d'utiliser un seul évaporateur, on applique le principe bien connu de l'évaporation fractionnée, en envoyant l'eau successivement dans plusieurs appareils placés en série, l'énergie absorbée par la compression de la vapeur peut être notablement réduite. En désignant la température régnant par le premier évaporateur par T' et le poids de vapeur sortant de celui-ci par P', on a

$$P' = \frac{T_1 - T'}{r'},$$

et la compression de cette vapeur de la pression p' = f(T') à la pression

 $p_1 = f(\mathbf{T}_1)$  absorbe la quantité d'énergie

$$q' = \frac{(T_4 - T')^2}{T'} - \frac{(T_4 - T')^2}{r'(T_4 + T')}$$

Pour le deuxième évaporateur on a, d'une manière analogue,

$$P'' = (I - P') \frac{T' - T''}{r''} = \left(I - \frac{T_1 - T'}{r'}\right) \frac{T' - T''}{r''}$$

et

Des relations semblables peuvent être établies pour tous les autres appareils de la série de n évaporateurs. Les températures T', T'', T''', ... régnant dans ces appareils doivent être choisies de manière à réduire au minimum l'expression de l'énergie totale absorbée, rapportée à l'unité de poids d'eau froide; cette expression est

$$\frac{\sum_{i=1}^{n}q}{1-\sum_{i=1}^{n}P}=\mathrm{F}(\mathrm{T}',\mathrm{T}'',\mathrm{T}''',\ldots).$$

Dans le domaine des applications pratiques, les chutes totales de température  $(T_1 - T_2)$  sont assez faibles et l'on peut admettre avec une précision très suffisante

$$T^{(k-1)} - T^{(k)} = \frac{T_1 - T_2}{n}$$

A la limite, pour  $n = \infty$ , on peut démontrer que le travail élémentaire dq s'exprime par

$$dq = \frac{(a-bT_1)^{\frac{1}{b}}}{(a-bT_1)^{\frac{1+b}{b}}} (T_1-T) \left(\frac{a-bT}{T} - \frac{T_1-T}{T_1+T}\right) dT,$$

a et b étant les coofficients de la relation linéaire r = a - b T.

Comme la courbe exprimée par cette fonction peut être assimilée à une droite, on peut poser

$$q = \frac{(a - b T)^{\frac{1}{b}}}{(a - b T_2)^{\frac{1+b}{b}}} \frac{(T_1 - T_2)^2}{2} \left(\frac{a - b T_2}{T_2} - \frac{T_1 - T_2}{T_1 + T_2}\right).$$

Or le poids d'eau disponible à la température  $T_2$  par kilogramme d'eau à la température initiale  $T_1$  s'exprime par  $(a-b\,T_1/a-b\,T_2)^{1/b}$ ; par con-

séquent, l'énergie absorbée, par kilogramme d'eau froide, est

$$\frac{({\rm T_4}-{\rm T_2})^2}{2{\rm T_2}}-\frac{({\rm T_4}-{\rm T_2})^3}{2({\rm T_4}+{\rm T_2})(a-b{\rm T_2})}.$$

Cette énergie est donc égale à la moitié de celle absorbée dans le cas d'un seul évaporateur et rapportée à 1 le d'eau chaude.

En calculant l'énergie absorbée (en calories par kilogramme d'eau chaude) pour p = 1, p = 2 et  $p = \infty$ , ainsi que pour plusieurs valeurs de  $T_1$  et de  $T_2$ , on obtient la relation générale (approchée)

$$q = (T_1 - T_2)^2 \left(0,001784 + \frac{0,0018}{n - 0,0236}\right).$$

ÉLECTRICITÉ. — Courants d'ions positifs produits dans un vide élevé.

''Note de M. René Planiol, présentée par M. A. Cotton.

Nous avons décrit (') un appareil où un faisceau d'électrons de vitesse uniforme et constante dirigé suivant Ox rencontre un jet atomique dirigé suivant Oz, un champ électrique parallèle à Oy recueillant les ions produits. Lorsqu'on veut étudier le courant transporté par les ions on rencontre deux difficultés principales. D'une part la densité atomique dans le jet est faible; dans toutes les expériences décrites ci-dessous les électrons ont toujours été accélérés sous 1000 volts et l'intensité du faisceau a été réglée à une petite valeur (300 milliampères seulement): le courant d'ions positifs est donc peu intense. D'autre part il est très difficile d'obtenir un vide assez bon pour que les électrons ne donnent, en présence du gaz résiduel, qu'un courant parasite faible devant le courant utile.

1. Les premiers essais ont été faits avec le mercure, choisi pour la très grande facilité avec laquelle il donne naissance à des jets atomiques. Nous n'avons obtenu d'abord que des résultats négatifs, le courant d'ions parasites masquant complètement le courant utile. Après divers perfectionnements apportés au dispositif de pompage et à l'appareil à jet, le courant parasite est descendu à 25 μA avec des fluctuations ne dépassant pas ±0,5 μA. Le calcul indiquait que le courant d'ions utiles devait être de l'ordre du microampère. En effet l'expérience a donné une augmentation du courant d'ions de 1 μA, au moment où le jet atomique rencontre le faisceau d'électrons.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 200, 1935, p. 539.

2. L'appareil contenant beaucoup de pièces métalliques il nous a semblé préférable d'éliminer le mercure pour ne pas risquer d'endommager le montage. Le cadmium nous a paru un métal favorable en raison de sa tension de vapeur relativement élevée; il ne s'oxyde pratiquement pas à froid dans l'air et si, par suite de fausse manœuvre, du Cd se dépose dans le tube, il n'en résulte aucun inconvénient. Grâce à quelques nouveaux perfectionnements le vide s'est trouvé amélioré, le courant d'ions parasites est tombé à une dizaine de microampères et les fluctuations à  $\pm$ 0,1 $\mu$ A. De nouvelles pompès plus puissantes en cours de montage permettront peut être de réaliser encore un abaissement de ce courant. Dans les conditions où nous avons opéré nous avons obtenu avec le Cd des courants d'ions positifs de 10 puis de 30 microampères. Ces courants sont mesurés par différence des valeurs du courant d'ions quand on établit ou supprime le jet atomique.

3. L'augmentation très notable du courant d'ionisation lorsqu'on chauffe le cadmium est bien due au jet atomique issu du métal et non à des

causes parasites.

On en a la confirmation par l'expérience suivante : ayant monté et vidé complètement l'appareil, mais sans l'avoir garni de Cd, on a pu procéder à des chaussages et à des refroidissements répétés sans que le courant d'ions parasites change de valeur.

Une autre confirmation peut être trouvée dans la remarque suivante : les deux courbes réprésentant en fonction de la température l'une le courant d'ions de Cd (courbe expérimentale) et l'autre le nombre d'atomes par centimètre cube dans l'atmosphère du four (courbe calculée à partir des données de la théorie cinétique) ont tout à fait la même allure.

Enfin un manomètre de Knudsen à indications permanentes placé sur le tube indique une pression absolument constante pendant toute la durée de l'expérience ce qui ne pourrait avoir lieu s'il s'agissait d'une véritable augmentation de pression, due par exemple à des dégagements du four.

ÉLECTRICITÉ. — Sur les lois du dégagement d'électricité par torsion dans le quartz. Note de MM. Ny Tsi-ze et Tsien Ling-Chao, présentée par M. Ch. Fabry.

Nous avions insisté (¹) sur la nécessité d'employer un cylindre creux, au lieu d'un cylindre plein, pour l'étude quantitative du phénomène de dégagement de l'électricité par torsion dans les cristaux de quartz et énoncé (²) les lois qui régissent ce phénomène. La quantité d'électricité dégagée Q est

 $Q = k \frac{l}{d_0(d_0 - d_i)} C,$ 

où k est une constante égale à  $9.3 \times 10^{-8}$  en unités absolues C. G. S. électrostatiques, l,  $d_0$  et  $d_i$  sont la longueur et les diamètres extérieur et intérieur du cylindre creux, et C est le moment du couple appliqué,

Nous venons d'apprendre què M. E.-P. Tawil (3) avait publié ses résultats sur la même question une semaine avant que notre deuxième Note fût arrivée en France. La formule donnée par M. Tawil est

$$Q = K \frac{t}{\pi (R^2 - r^2)} C,$$

où K est égal à 0,12 u. e. s. C. G. S. pour un couple de i kg  $\times$  cm, une longueur de cylindre et une surface de couronne  $\pi(R^2-r^2)$  égales à l'unité.

Remarquons que les deux formules ci-dessus représentent aussi bien l'une que l'autre les observations relatives aux cylindres dont les rapports  $d_i/d_0$  des diamètres intérieur et extérieur ne s'écartent pas trop de 2/3. La formule proposée par M. Tawil, bien que le dénominateur représente un être géométrique simple, avait été rejetée par nous après de nombreuses mesures faites sur des cylindres dont le rapport  $d_i/d_0$  a varié dans de très larges limites.

Nous reproduisons ci-après les résultats relatifs à une série de quatre cylindres qui sont taillés l'un à l'intérieur de l'autre dans un même morceau de quartz ( $l = 6^{\text{cm}}, 6$ ):

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 198, 1934, p. 1595.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 199, 1934, p. 1101.

<sup>(3)</sup> Comptes rendus, 199, 1934, p. 1025.

i y	*.*		q		
$d_{0}$ .	$d_i$ .	$d_i/d_0$ .	en u. e. s./kg $\times$ em.	k. '	к.
2,35	1,12	0,48	0,212 9,4	ή.1ο <sup>—8</sup>	0,106
2,35	1,93	0,82	0,605 9,	2 »	0,128
1,57	1,12	0,71	0,86 9,	3 » · .	0,124
0,87	0,20	0,23	2,02 - 9,	4 »	0,086

On voit que k reste constant, tandis que K de la formule de M. Tawil varie systématiquement avec le rapport  $d_i/d_0$  de 0,128 à 0,087. Il ne sera pas difficile de faire varier davantage le rapport  $d_i/d_0$  pour trancher définitivement la question.

ÉLECTROCHIMIE. — Sur le passage du courant aux tensions inférieures à la tension de décomposition des électrolytes. Note (') de M. Ignace Zlotowski, présentée par M. Jean Perrin.

Conformément à la théorie classique de l'électrolyse, aucun courant électrique ne doit passer dans l'électrolyseur tant que la force électromotrice (f. é. m.) reste inférieure à la tension de décomposition de l'électrolyte examiné. On sait toutefois qu'en général on observe nettement le passage du courant (d'ailleurs d'une très courte durée) pour des f. é. m. relativement faibles. Jusqu'à ces derniers temps, la plupart des auteurs ont considéré ce phénomène comme provoqué par des influences dépolarisantes (diffusion, adsorption, réactions chimiques secondaires, etc.) (2). Récemment, au contraire, vient de paraître une série de travaux d'après lesquels il faudrait admettre que le courant mentionné (appelé, d'ailleurs incorrectement, courant résiduel) correspondrait plutôt à la charge électrostatique du condensateur dont les armatures sont respectivement l'électrode et la couche du liquide contiguë à sa surface (3).

On représente généralement la marche de l'électrolyse par une courbe tension-courant : I = f(E). Considérons une solution soumise à une

<sup>(1)</sup> Séance du 11 février 1935.

<sup>(2)</sup> Comp. E. BAARS, Handb. d. Physik, 13, 1928, p. 575.

<sup>(2)</sup> J. S. Sand, Trans. Farad. Soc., 24, 1930, p. 50; P. Herasymenko et I. Slendyk, Z. phys. Chem., 149, 1930, p. 123; T. Erdby-Gruz et M. Volmer, Z. phys. Chem., 150, 1930, p. 203; voir aussi R. W. Garney, Proc. Roy. Soc., London, A., 134, 1931, p. 137.

tension croissante d'une manière continue [par exemple au moyen du polarographe de Heyrovsky et Shikata (¹)] entre des électrodes renouvelées à une vitesse uniforme v. Si l'on admet le caractère électrostatique du courant résiduel, la branche correspondante de la courbe (I, E) tracée dans ces conditions doit être une droite dont l'inclinaison ne dépend que de la vitesse v. En effet, en désignant par dc la capacité électrostatique de la surface de l'électrode traversant l'électrolyseur dans un temps dt et par dE, l'accroissement de f. é. m. correspondant au même temps, on a : dc (E + dE) =  $I_r$ . dt; d'où, en négligeant le deuxième terme du développement, on obtient

 $I_r = \frac{dc}{dt} E = \text{const. } E = kvE.$ 

L'allure linéaire du courant résiduel, constatée à plusieurs reprises au cours d'études polarographiques de la polarisation des électrodes renouvelées (2), paraissait confirmer totalement l'hypothèse discutée. Il convient pourtant de signaler que l'équation (1) exige en même temps que l'intensité  $I_r$  soit proportionnelle à la vitesse  $\mathfrak{o}$ , lorsque la f. é. m. est constante.

Pour vérifier cette relation nous avons tracé au moyen du polarographe quelques dizaines de courbes (I, E) de la polarisation cathodique des électrodes métalliques solides renouvelées d'une manière continue (3). Ces courbes montrent qu'au fur et à mesure de l'augmentation de la vitesse eles branches du courant résiduel deviennent de plus en plus abruptes en tendant à se fondre en une seule droite avec la branche du dégagement propre, de sorte que pour chaque tension déterminée la relation entre I, et et peut être exprimée par une formule générale

$$1_r = A\left(r - \frac{1}{B + G. \rho}\right),$$

où A, B et C sont des constantes. D'après cette formule, en faisant croître  $\rho$ ,  $I_r$  tend vers une limite A (que l'on atteint en pratique déjà pour des vitesses de l'ordre 1.10<sup>-2</sup> cm²/sec), ce qui est en contradiction évidente avec l'équation (1). Par contre l'équation (2) paraît être bien justifiée si l'on considère le courant résiduel comme un courant faradique ordinaire.

<sup>(1)</sup> J. HEYROVSKY, Bull. Soc. chim., 41, 1927, p. 1224.

<sup>(2)</sup> P. Herasymenko et I. Slendyk, loc. cit.; J. Hoekstra, Rec. chim. Pays-Bas, 50, 1931, p. 339.

<sup>(3)</sup> Voir, pour les détails concernant le dispositif utilisé, I. ZLOTOWSKI, Bull. de l'Ac. Sc. Polonaise, série A, 1934, p. 117.

On sait que le dépôt électrolytique ne se fait pas sur toute la surface de l'électrode mais seulement en certains centres actifs dont le nombre augmente avec l'accroissement de la f. é. m. (¹). Pour un courant faradique, le potentiel de polarisation (proportionel dans ce cas à la concentration du produit de l'électrolyse sur la surface de l'électrode) doit donc être une fonction linéaire de la f. é. m. : P  $\sim p$ E. D'autre part, les conditions de l'électrolyse déterminent une certaine influence dépolarisante (d) capable de diminuer la concentration de produit de l'électrolyse sur l'électrode et par suite son potentiel de polarisation. Si l'on exprime donc le potentiel de polarisation d'une électrode non renouvelée par P = p E/d, il est évident qu'au cas du renouvellement de celle-ci à une vitesse constante v on aura : P = p E/d + m v (m, coefficient numérique). L'allure linéaire du courant résiduel nous autorise à porter cette valeur de P dans l'expression suivante :

$$I_r = \frac{E - P}{R} = \frac{E - \frac{p E}{d + m \rho}}{R} = \frac{E}{R} \left( \mathbf{I} - \frac{\mathbf{I}}{\frac{d}{p} + \frac{m}{p \rho}} \right) = \frac{E}{R} \left( \mathbf{I} - \frac{\mathbf{I}}{B + C \rho} \right),$$

ce qui pour E constant correspond exactement à notre formule expérimentale.

D'après ce que nous venons d'établir il paraît donc, qu'en principe, la nature du courant résiduel ne se distingue en rien de celle que l'on attribue au courant de dégagement propre. La différence entre ces deux domaines n'est probablement que quantitative. En effet, au-dessous d'une f. é. m. déterminée les atomes déchargés sur des centres actifs de l'électrode (et y retenus grâce aux forces d'adsorption) ne peuvent les quitter (produits gazeux) ou bien ne sont pas encore capable de jouer le rôle d'électrode (métaux). Par suite, le dégagement est arrêté, c'est le domaine du courant résiduel. Lorsque la f. é. m. atteint une certaine valeur, les atomes peuvent quitter la surface de l'électrode immédiatement après la décharge, s'ils sont gazeux, ou, s'ils sont métalliques, peuvent former eux-mêmes de nouveaux centres du dépôt électrolytique. Dans les deux cas le dégagement de nouveaux ions est rendu possible, on est dans le domaine de l'électrolyse permanente.

<sup>(1)</sup> T. ERDEY-GRUZ et M. VOLMER, Z. phys. Chem., 157, 1931, p. 165.

MAGNÉTISME. — Appareil d'induction pour la mesure des faibles moments magnétiques. Note de M. ÉMILE THELLIER, présentée par M. Charles Maurain.

Les très faibles aimantations permanentes des roches et des terres cuites se mesurent en général au magnétomètre; j'ai décrit (¹) un appareil permettant cette mesure dans un champ magnétique très troublé. Mais ces mesures magnétométriques ne sont correctes que pour des échantillons uniformément aimantés; beaucoup de roches et de terres cuites grossières (briques) ayant une aimantation très irrégulière, il est indispensable d'employer pour elles une méthode d'induction.

Les méthodes d'induction pour la mesure des faibles aimantations ont été étudiées en détail par R. Chevallier (2), qui les a appliquées à l'étude de l'aimantation des laves de l'Etna. Un appareil d'induction très sensible a été plus récemment décrit par G. Grenet (3). L'appareil que j'ai à mon tour réalisé possède à un haut degré les trois qualités indispensables : champ uniforme dans un grand volume, zéro très stable, forte sensibilité.

Le circuit induit est constitué par deux bobines d'Helmholtz. Ces bobines ont été calculées pour que leur champ, au centre, soit uniforme au 1/100° près dans un volume sphérique de 10° de rayon. Le même résultat pourrait être obtenu au moyen d'un solénoïde avec, à qualités égales, un peu moins de bobinage. Le dispositif à bobines d'Helmholtz est moins encombrant et beaucoup plus accessible dans la région où est disposé l'échantillon à étudier.

L'instabilité de zéro dans les appareils d'induction vient d'une part, des f. e. m. induites par les variations du champ magnétique extérieur (très importantes dans les villes), d'autre part, des f. é. m. thermoélectriques dans le circuit bobines induites-galvanomètre balistique. Pour éliminer les premières, j'ai employé un dispositif rappelant celui que j'ai utilisé dans la construction d'un système astatique symétrique à trois aimants (loc. cit.). De part et d'autre des deux bobines au centre desquelles se trouve l'échantillon étudié, sont disposées, sur le même axe, deux autres bobines identiques. Ces deux bobines compensatrices sont en série avec les

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 197, 1933. p. 232.

<sup>(2)</sup> Thèse, Paris, 1925.

<sup>(3)</sup> Comptes rendus, 196, 1933, p. 874.

deux principales, mais en opposition. Cet ensemble de quatre bobines égales et d'ailleurs équidistantes élimine évidemment les perturbations magnétiques à champ uniforme; mais, de plus, on montre facilement que les effets des perturbations à champ non uniforme sont éliminés dès que la cause de la perturbation est à une distance un peu grande par rapport aux dimensions de l'appareil. (Dans le calcul des coefficients d'induction mutuelle entre l'échantillon à étudier et les bobines, il est, bien entendu. tenu compte de ces deux bobines supplémentaires.) Les effets thermoélectriques sont éliminés en constituant le circuit tout entier (bobines, bornes des bobines, shunt et bornes du galvanomètre) en cuivre rouge. Ces précautions se sont montrées absolument efficaces à l'expérience. Les bobines étant en série avec le galvanomètre, on n'observe sur l'échelle de celui-ci que des déplacements ne dépassant jamais 2/10° de millimètre. Avec les quatre bobines en série, mais sans inversion de sens, le spot est en agitation continue sur une dizaine de centimètres; avec les quatre bobines en série, deux dans un sens et les deux suivantes en sens inverse (système rappelant un système astatique de deux aimants), les déviations incessantes sont encore de plusieurs millimètres.

Avec un tel appareil, les mesures peuvent se faire, comme dans ceux précédemment cités, par enlèvement brusque de l'échantillon, cet enlèvement étant ici latéral. J'opère en réalité par retournement de 180° autour d'un axe perpendiculaire à celui des bobines, ce qui double les déviations à lire et élimine l'effet de l'aimantation induite dans l'échantillon par le champ terrestre. Pour cela, l'appareil comporte un système de deux mâchoires en métal non magnétique à la température ordinaire. Ces mâchoires à serrage symétrique permettent de centrer très facilement l'échantillon et de lui imprimer à partir d'une orientation quelconque une rotation de 180°.

Chaque bobine comporte  $36 \times 36$  spires de cuivre (diamètre, 10/10). Le rayon de la bobine simple équivalente est environ  $31^{\rm cm}$ , 5, la distance de deux bobines consécutives,  $37^{\rm cm}$ . Le champ que produiraient ces quatre bobines dans leur région centrale est  $27 \times I$  gauss pour un courant I ampères.

Avec un galvanomètre Zernike, la sensibilité obtenue est de 20<sup>mm</sup> par unité C. G. S. E. M. de moment magnétique.

Le volume de champ uniforme étant grand, on peut opérer avec des échantillons relativement volumineux 4<sup>dm²</sup>, par exemple). Une composante de l'aimantation de 10<sup>-4</sup> u. e. m. donne alors une déviation de 8<sup>mm</sup>.

Si l'on tient compte de la grande stabilité du zéro, on voit que cet appareil permet la mesure commode et précise de l'aimantation des roches et des terres cuites, aimantation souvent de beaucoup supérieure à 10<sup>-4</sup> u. e. m.

Cet appareil, a servi, jusqu'ici, à déterminer les aimantations (direction et valeur) prises par des briques cuites dans des fours de campagne, c'est-à-dire dans le champ terrestre non perturbé. Les résultats de cette étude seront publiés bientôt dans un autre Recueil.

SPECTROSCOPIE. — Un filtre vert, monochromatique.
Note de M. Bernard Lyor, présentée par M. Ernest Esclangon.

Le verre au néodyme possède, dans le jaune, une bande d'absorption large et intense. Observée à travers une grande épaisseur, cette bande est particulièrement bien délimitée du côté du vert.

En superposant un verre au néodyme de 50<sup>mm</sup> d'épaisseur et un verre de Schott VG 3 de 2<sup>mm</sup> d'épaisseur, on obtient un filtre dont la transparence, en fonction de la longueur d'onde, est représentée par la courbe A. Sa transparence maximum est de 36 pour 100 pour la longueur d'onde 5600; la largeur équivalente de la bande transmise est de 116 Angström.

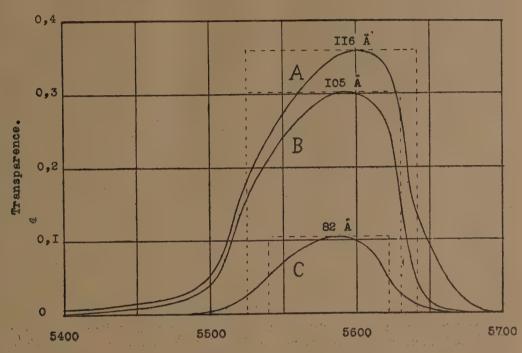
L'emploi d'un verre plus chargé en néodyme ou d'un verre semblable mais de 100<sup>mm</sup> d'épaisseur, permet de réduire cette largeur à 105 Å tout en perdant très peu de lumière. Dans ces conditions, la transparence du filtre est donnée par la courbe B.

Le filtre transmet également quelques bandes plus faibles, dans l'extrême rouge, dans le bleu et dans le violet et une bande très faible dans l'orangé. On peut supprimer les premières en ajoutant une cuve contenant une solution de sulfate de cuivre et un filtre jaune. Pour faire disparaître la dernière, il faut augmenter un peu l'épaisseur du verre VG 3.

On peut réduire beaucoup l'épaisseur du filtre en remplaçant le verre au néodyme par une dissolution saturée du nitrate de ce corps.

La bande donnée par la dissolution possède un bord moins tranché que celle du verre; le filtre obtenu est un peu moins transparent, mais, en revanche, on peut le rendre plus monochromatique. Avec 15<sup>mm</sup> de dissolution et un verre VG 3 de 4<sup>mm</sup> d'épaisseur, la largeur équivalente de la

bande spectrale transmise n'est plus que 82 Å, tandis que la transparence maximum est de 10 pour 100 pour 5590 Å.



Longueur d'onde en Angström.

Ces divers filtres peuvent rendre des services, soit pour l'observation des aurores polaires dont elles permettent d'isoler la radiation principale 5577, soit en photométrie, pour la comparaison de sources lumineuses à des températures très différentes.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — Sur l'absorption du rayonnement cosmique. Note de M. Pierre Auger, présentée par M. Jean Perrin.

1. La décroissance de l'ionisation due aux rayons cosmiques au fur et à mesure de leur pénétration dans l'atmosphère, puis dans l'eau, a été analysée par divers auteurs; parmi ceux-ci Regener (1) a donné une série de coefficients d'absorption permettant l'analyse de cette décroissance.

<sup>(1)</sup> Physik. Zeits., 34, 1933, p. 306.

Ces coefficients sont (en chiffres ronds), exprimés en 10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>/g: 8; 4; 2; 0,7; 0,2. Les rayonnements principaux correspondraient à un groupe mou dont le  $\mu$  irait de 8 à 4.10<sup>-3</sup> cm/g, un groupe moyen (2.10<sup>-3</sup>) et un

groupe dur  $(0,7 \text{ à } 0,2.10^{-3})$ .

2. Ces mesures ont été faites avec des chambres d'ionisation. Si l'on opère avec des compteurs en coïncidence placés dans un plan vertical et permettant l'interposition d'écrans de plomb, on peut faire à différentes altitudes ou à différentes profondeurs sous un écran de sol ou d'eau, une analyse des rayonnements corpusculaires au point de vue de leur pouvoir pénétrant dans le plomb. La comparaison des valeurs obtenues en différentes stations permet d'évaluer leur absorption dans l'air ou le sol. Des mesures de ce genre ont été faites par Rossi et ses collaborateurs, par P. Auger et Leprince-Ringuet; j'ai tenu compte dans ce qui suit de mesures récentes (¹) que j'ai faites en collaboration avec M. Bertein sous un écran de 8<sup>m</sup> de sol, équivalent à 20<sup>m</sup> d'eau environ, soit 30<sup>m</sup> depuis l'entrée dans l'atmosphère.

3. On peut résumer les résultats en disant qu'à toute profondeur (évaluée en mètres d'eau par exemple) sous le plafond de l'atmosphère, on constate l'existence de deux groupes de rayons corpusculaires. Le premier (D) est dur et présente dans le plomb un coefficient  $\mu = 0.7 \cdot 10^{-3} \, \text{cm}^2/\text{g}$ . (coefficient identique à l'un de ceux de Regener; ce coefficient décroît légèrement, de 1 à 0.7, entre les profondeurs 6<sup>m</sup> et 30<sup>m</sup> d'eau). Le coefficient d'absorption dans l'air ou le sol, obtenu par comparaison de ses valeurs en diverses stations, est sensiblement le même, c'est-à-dire que l'absorption

de ce rayonnement D est massique.

Le second, M, est mou et son coefficient dans le plomb est 35.10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>/g. Il disparaît pratiquement après 6<sup>cm</sup> de plomb. La comparaison en différentes stations, donne au contraire pour coefficient de décroissances dans l'air ou dans le sol (éléments légers) la valeur 5.10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>/g (coefficient voisin du coefficient « mou » de Regener). Cette différence de décroissance avec celle de D, fait que la proportion D/M qui atteint 1,5 à l'altitude de 3500<sup>m</sup> (Jungfraujoch) s'élève jusqu'à 15 sous 8<sup>m</sup> de sol.

4. Il est intéressant de joindre à ces données celles qui résultent de l'étude des gerbes, par la méthode de Rossi (compteurs en berceau) (2). On en déduit la présence dans toutes les stations, d'un rayonnement producteur de gerbes, absorbé dans ce plomb avec le coefficient 35.10-3 cm<sup>2</sup>/g, et

<sup>(1)</sup> En cours de publication.

<sup>(2)</sup> Voir P. Auger et Leprince Ringuet, Comptes rendus, 199, 1934, p. 785.

dont l'intensité décroît avec l'altitude sensiblement comme celle de M, c'est-à-dire avec le coefficient 5.10 3 cm²/g depuis la profondeur 6<sup>m</sup> d'eau sous le plafond d'atmosphère (Jungfraujoch) jusqu'à la profondeur de 30<sup>m</sup> d'eau. Deux types d'interprétation de cet ensemble sont possibles.

1º On considère le groupe M comme secondaire et formé entièrement de corpuscules de faible énergie. Dans ce cas, il ne peut être question de considérer le groupe D comme sa cause unique, à cause des différences de décroissance signalées, et la proportion la plus élevée qu'il peut y avoir entre D et la partie de M qui lui est secondaire est 15:1, proportion que l'on rencontre sous l'écran, air et sol, équivalent à 30<sup>m</sup> d'eau. Pour le reste, c'est-à-dire la presque totalité en haute altitude, le groupe M (et les gerbes) doivent être secondaires d'un autre rayonnement non corpusculaire (photons) dont le coefficient serait 5:10<sup>-3</sup> dans l'air. La plus grande difficulté de cette théorie réside dans ce fait qu'à haute altitude la décroissance équatoriale due à l'action du champ magnétique terrestre est très marquée (30 pour 100) et comme le groupe M forme alors au moins 30 pour 100 du rayonnement total, il serait difficile de le considérer comme insensible à ce champ comme doit l'être un rayonnement secondaire provenant de photons.

2º On considère le groupe M comme formé en partie de rayons corpusculaires de grande énergie, c'est-à-dire primaires, et n'ayant pas été éliminés par le champ terrestre, le reste étant formé de corpuscules de faible énergie, gerbes et secondaires. Ce groupe dissère du groupe D soit par sa nature (protons et électrons?) soit par l'ordre de grandeur de son énergie, et il est absorbé en majeure partie par des essets de freinage sur les noyaux, par conséquent avec un coefficient plus élevé dans les écrans à numéro atomique élevé. Ceci explique les deux coefficients dans le plomb et dans l'air ou l'eau. Ce rayonnement serait ainsi à l'origine des gerbes, au moins de celles qui présentent un maximum sous 2ºm de plomb.

A l'appui de cette hypothèse je cite une expérience (¹) dans laquelle, au-dessus de l'appareil à gerbes, était disposé un écran de 2<sup>cm</sup> de plomb, ce qui réduit à moitié le maximum de gerbes; en interposant ensuite entre cet écran et l'appareil à gerbes une masse de charbon de 60<sup>cm</sup> d'épaisseur, le maximum de gerbes restait inchangé. Ce qui montre que les rayons gerbigènes étaient définitivement réduits de moitié par le plomb et ne se reconstituent pas ensuite, dans un élément léger, à partir d'un parent corpusculaire plus pénétrant.

Il semble aussi qu'il faille admettre pour le groupe D un type d'absorp-

<sup>(1)</sup> P. Auger et Rosenberg, Comptes rendus, 200, 1935, p. 447.

tion nucléaire donnant peut-être des effets secondaires d'un type différent

des gerbes produites par M.

5. En conclusion, l'hypothèse d'un seul type de rayons cosmiques primaires ne permet pas de rendre compte jusqu'ici de l'ensemble des faits expérimentaux. Il faut invoquer l'existence de plusieurs rayonnements primaires, qui pourraient être ces deux rayonnements corpusculaires D et M, présentant en plus de l'absorption massique commune une absorption nucléaire d'importance très différente.

CHIMIE PHYSIQUE. — Viscosité des solutions très diluées de nitrocellulose dans le mélange éther-alcool. Note (1) de M. Jean Grévy.

Nous avons étudié la viscosité des solutions très diluées de nitrocellulose dans le mélange éther-alcool afin d'examiner si les vues générales de Staudinger (2) sur la viscosité des solutions colloïdales se trouveraient vérifiées dans ce cas particulier.

Considérant des solutions très diluées, Staudinger annonce en effet que la viscosité spécifique  $\gamma_{isp}$  d'une solution colloïdale est indépendante du solvant et proportionnelle à la concentration.  $\gamma_{isp}$  est défini par la relation

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0},$$

dans laquelle  $\eta$  est la viscosité de la solution colloïdale et  $\eta_0$  la viscosité du solvant pur.

M<sup>me</sup> Dobry (³) a vérifié récemment cette loi pour des solutions de nitrocellulose dans des solvants variés. Il nous a paru intéressant d'étudier à faible concentration les propriétés dissolvantes du mélange éther-alcool qui est l'un des plus importants et qui possède des propriétés particulières encore difficiles à interpréter.

On sait en effet qu'aux grandes et moyennes concentrations en nitrocellulose le mélange, qui contient 35 pour 100 d'alcool et 65 pour 100 d'éther environ en poids, conduit à des collodions de viscosité minimum et que la courbe qui représente la viscosité des solutions en fonction de la concen-

<sup>(1)</sup> Séance du 18 février 1935.

<sup>(2)</sup> Die hochmolecularen organischen Verbindungen, p. 52.

<sup>(3)</sup> Journ. Ch. Ph., 31, 1934, p. 568.

tration a une allure exponentielle. Ces propriétés particulières ne se retrouveraient donc pas à faible concentration.

Nos essais ont porté sur un coton-poudre industriel du type CP<sub>2</sub>, non stabilisé. L'alcool employé avait un titre pondéral de 99,3, l'éther était pur et sec. Les viscosités ont été mesurées avec un appareil à capillaire du

type Baume.

Nous avons d'abord déterminé l'ordre de grandeur de la dilution à laquelle il convenait d'opérer pour être dans la zone où les viscosités spécifiques sont proportionnelles aux concentrations; une concentration convenable paraît être de 0<sup>5</sup>,3 par litre. A des concentrations de 0<sup>5</sup>,6, l'écart avec la loi de proportionnalité est de l'ordre de 3 pour 100; puis cet écart augmente rapidement; il est de 12 pour 100 à 1<sup>5</sup> par litre et atteint 100 pour 100 à des concentrations de 5<sup>5</sup> par litre.

On n'aurait pas intérêt à opérer sur des solutions encore plus diluées, car

les erreurs relatives sur  $\eta - \eta_0$  deviendraient excessives.

Le tableau suivant indique les viscosités spécifiques de divers collodions de concentration o<sup>5</sup>, 3 par litre lorsque la composition du solvant étheralcool varie:

Alcool pour 100 dans le solvant en poids.

18,3. 19,7. 19,8. 25,2. 34,3. 39,9. 49. 59,7. 79,1. 90,1.

Visc. spéc. 0,111 0,123 0,116 0,138 0,132 0,128 0,140 0,135 0,138 0,139

On voit que la viscosité spécifique ne varie que fort peu, alors que la composition du solvant varie dans de larges limites, entre 20 et 90 pour 100 d'alcool. Les écarts par rapport au chiffre moyen de 0,135 ne dépassent pas l'ordre de grandeur des erreurs de mesure possibles, celle-ci pouvant atteindre 5 pour 100.

Si l'on considère des mélanges à moins de 20 pour 100 d'alcool, la viscosité spécifique s'écarte un peu plus de sa valeur moyenne, mais elle reste du même ordre. Enfin un mélange à 10 pour 100 d'alcool ne dissout plus la

nitrocellulose, même en aussi faible quantité.

Nous avons suivi pendant un mois l'évolution de la viscosité spécifique de ces collodions. Celle-ci diminue dans des proportions importantes et cette diminution est à peu près proportionnelle au temps durant la période d'observation. De plus l'évolution des divers collodions est inégale, elle paraît maximum lorsque la teneur en alcool du solvant est de 60 pour 100. C'est ainsi que la viscosité spécifique du collodion à 60 pour 100 d'alcool diminue de 0,135 à 0,073 en un mois alors que les viscosités des collodions à 25 et à 80 pour 100 d'alcool sont encore à même époque 0,110 et 0,102.

Ce résultat doit être rapproché de celui que nous avions constaté dans l'évolution des collodions concentrés (30° par litre), collodions dont la courbe de viscosité à concentration constante dans des mélanges éther alcool variés présente un minimum pour 35 pour 100 d'alcool. L'évolution était alors maximum pour les faibles teneurs en alcool et sa vitesse diminuait avec le temps.

En résumé, cette étude, que nous poursuivons, paraît révéler des différences fondamentales entre les collodions éther alcool de concentrations moyennes et les collodions de très faible concentration.

CHIMIE PHYSIQUE. — Synthèse directe des nitrates aux ultrapressions. Note de MM. James Basset et Maurice Dobé, présentée par M. G. Urbain.

L'oxydation directe de l'azote atmosphérique, suivie de sa fixation à l'état de nitrates, est un problème qui a déjà préoccupé un nombre considérable de chimistes, et qui n'a pu être résolu que par l'emploi des très hautes températures réalisées dans l'arc électrique.

Cette fixation est cependant un phénomène que les bactéries du sol réalisent à la température ordinaire, et le privilège que semblent ainsi posséder les organismes vivants fit pendant longtemps penser que le passage de l'azote atmosphérique à l'azote nitrique nécessitait la mise en œuvre d'une énergie supplémentaire empruntée aux substances nutritives. Il est facile de montrer qu'il n'en est rien. Examinons par exemple l'action de l'air sur le carbonate de calcium

(I) 
$$2N^2 + 5O^2 + 2CO^3Ca_s = 2(NO^3)^2Ca_s + 2CO^2 + 27^c \times 2$$
.

Dans les conditions normales, c'est-à-dire à la température ordinaire et à l'air libre, la pression partielle de l'anhydride carbonique serait à l'équilibre de 6 atmosphères, valeur près de 20000 fois supérieure à la pression moyenne de ce gaz au niveau du sol.

Etant donné que la répartition des azotobacter dans le sol est liée de façon très étroite à sa basicité et notamment à sa teneur en calcaire (†), il y a tout lieu de supposer que la réaction (I) est effectivement réalisée par ces bactéries, dont le rôle devient tout à fait comparable à celui d'un catalyseur.

<sup>(1)</sup> MOLLIARD, Nutrition de la plante, p. 155. Paris, 1925.

Par contre, bien que les réactions de ce type soient extrèmement nombreuses, le gros dégagement gazeux qui accompagne leurs réactions inverses ne les rend possibles qu'à des températures relativement basses, trop basses pour que le frottement chimique ait disparu et aucune n'a jamais pu être effectuée au laboratoire.

Leur réalisation nous ayant paru devoir présenter un certain intérêt théorique, nous avons recherché si l'emploi de très fortes pressions (1) ne compenserait pas suffisamment l'influence néfaste de l'élévation de températures sur la possibilité de ces réactions, pour permettre de sortir de la zone de frottement.

Nous avons effectivement réussi à réaliser la fixation directe de l'azote sur une base, dès la température de 500° centigrades :

(II) 
$$2N^2 + 5O^2 + 2BaO_s = 2(NO^3)^2Ba_{ss}$$

prouvant par là même que le frottement chimique est bien le seul responsable des grands moyens auxquels l'homme a dû avoir recours pour obtenir la fixation directe de l'azote à l'état de nitrates.

A 500°, la réaction est d'ailleurs très lente, mais vers 800 à 900°, sous 1200 le d'oxygène et 2400 le d'azote, la transformation en nitrates d'une base telle que la baryte ou la potasse peut être considérée comme intégrale, après 2 à 3 heures de chauffage.

Nos essais ont porté sur trois bases différentes: le bioxyde de barium, le bioxyde de barium potassé et la chaux (2), tous trois absolument exempts de nitrates (réaction négative à la diphénylamine). Les expériences furent effectuées dans des mélanges d'azote et d'oxygène à 33 pour 100 d'oxygène, sous une pression totale de 3600kg. Durée du chauffage: 2 heures.

Le calcul préalable des pressions minima permettant d'espérer la formation du nitrate dans de telles conditions montre qu'il doit être possible de chauffer jusque vers 900° pour la chaux, 1100° pour la baryte et 1200° pour la potasse.

La base (environ o<sup>5</sup>,5) était contenue dans une gaîne en or, matière résistant le mieux à l'oxydation en milieu alcalin; cependant, dès que l'on

<sup>(1)</sup> James Basset, Comptes rendus, 191, 1930, p. 928 et 195, 1932, p. 1242.

<sup>(2)</sup> Sous l'influence de la forte pression d'oxygène, toutes ces bases anhydres sont transformées en leurs bioxydes; dans le cas du Ba, la préparation du bioxyde étant beaucoup plus facile que celle de Ba(), nous nous sommes adressés directement à ce composé.

dépasse 700°, l'or lui-même est attaqué et il se forme des quantités assez importantes d'aurate de baryum, d'un beau bleu verdâtre; la réation étant alors accompagnée de la fusion de la matière, une bonne partie de la base échappe à l'action des gaz par suite de l'attaque des parois du four (tube de silice). Il en résulte que nous n'avons jamais pu observer la transformation intégrale en nitrate de la base introduite. Les rendements indiqués dans le tableau ci-dessous, où sont rassemblés nos principaux résultats, sont calculés à partir de la quantité de matière restant dans la gaîne d'or et sont probablement entachés d'une assez forte erreur. Le dosage de l'azote fixé était effectué colorimétriquement par transformation en nitrophénate d'ammonium, réaction tout à fait spécifique des nitrates.

Tempé- (en mg)	<b>'</b>	Matières restant à l'intérieur de l'or (en mg).	de la réaction en 2 heures (en pour 100).
centigrades, CaO. BaO.		BaO, CaO. BaO. KOH.	Ba O, Ca O. Ba O. KOH.
500 0,3 600 0,4 1,5	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		0,04 0,25 0,16
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		472 61 ?	0,10 0,27 2 2,5 31 ??

Nous voyons donc que, vers 800° à 900°, la transformation en nitrates de la baryte et de la potasse s'effectue avec d'excellents rendements; les chiffres que nous obtenons sont en effet très probablement trop faibles, car les nitrates adhérents à la feuille d'or sont toujours plus ou moins enrobés d'aurates; nous croyons pouvoir considérer ces réactions comme sensiblement quantitatives.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur la synthèse de l'acide ricinique (acide céto-12-stéarique). Note de M. René Perrotte, présentée par M. G. Urbain.

J'ai montré (²) que l'acide ricinique trouvé par Krafft dans le résidu de la distillation sèche du ricinoléate de baryum était l'acide céto-12-stéarique dont j'ai indiqué un mode de préparation.

(2) Comptes rendus, 199, 1934, p. 358.

<sup>(1)</sup> C'est-à-dire en tenant compte du nitrate qui a coulé en dehors de la gaîne d'or.

En vue d'établir plus nettement la formule de ce composé, j'ai fait la synthèse de l'acide céto-12-stéarique par le processus svivant:

1° Bromo-11-indécanénitrile-1. — L'acide bromo-11-indécanoïque-1 préparé (¹) par action d'HBr gazeux à 0° sur l'acide indécylénique en solution dans l'éther de pétrole purifié, est ensuite transformé successivement en chlorure d'acide, en amide (F.88°,5), et en nitrile (Eb.150° sous 2<sup>mm</sup>,5) (²). Tous ces corps ont déjà été décrits.

2º Bromo-17-heptadécanone-7. — Ce composé a été obtenu par l'action du bromure d'hexylmagnésium sur le bromo-11-undecane nitrile-1.

t50°m² d'une solution étherée de bromure d'hexylmagnésium préalablement titrée à l'iode (méthode de Job) sont ajoutés à la quantité correspondante (125,5) de bromo-liundécanénitrile-1 dissous dans 20°m³ d'éther anhydre. Après 12 heures de chauffage, la solution est versée dans 400°m² d'eau contenant NH°Cl et décantée. Après distillation de l'éther, le produit obtenu est agité avec une solution d'acide chlorhydrique diluée et chaude. Après refroidissement la cétone obtenue est essorée sur plaque poreuse. Rendement 9<sup>5</sup>.

PF = 30-31°, Br trouvé, 24,15 pour 100; calculé, 24 pour 100.

3° Octo décanone-12-nitrile-1. Nitrile ricinique. — Il a été obtenu par action de KCN sur la bromo-17-heptadecanone-7.

16<sup>g</sup>,5 de bromo-17-heptadécanone-7 dissous dans 50<sup>cm³</sup> d'alcool sont chaussés 12 heures en présence de 6<sup>g</sup>,5 de CNK pulvérisé. Après lavage le produit obtenu est distillé dans le vide, puis recristallisé dans l'éther de pétrole.

PF = 38-39°; Eb. 205° sous  $1^{mm}$ ,2 ou 208° sous  $1^{mm}$ ,5; N trouvé, 4,96; calculé, 5,02.

4º Acide céto-12-stéarique (ricinique). — La saponification du nitrile par la potasse alcoolique à l'ébullition donne l'acide correspondant, produit fondant à 81°-81°,5 après recristallisation dans l'éther.

5° Cétostéarate de méthyle chauffé avec un excès d'alcool méthylique contenant 1 pour 100 d'HCl, l'acide donne un éther cristallisant par refroidissement de la solution alcoolique et fondant à 44°,5.

<sup>(1)</sup> FLASCHENTRÄGER, Zeit. physiol. Ch. 192, 1930, p. 245.; R. Ashton et J. C. Smith, Journ. of Ch. Soc. London, 136, 1934, p. 439.

<sup>(2)</sup> P. TRUNEL, Comptes rendus, 197, 1933, p. 453.

L'acide céto-12-stéarique obtenu par cette méthode a le même point de fusion que l'acide ricinique préparé suivant le procédé de Krafft et que celui que j'ai antérieurement décrit. La même similitude se présente pour leurs éthers méthyliques. Ce qui me permet de conclure à l'identité de ces trois produits.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur la déshalogénation de chlorhydrines cyclaniques avec raccourcissement de cycle. Note de MM. MARCEL GODCHOT, MAX MOUSSERON et ROBERT GRANGER, présentée par M. M. Delépine.

Nous avons indiqué (¹) que l'action de l'acide nitreux sur certains 2-aminocyclanols fournissait des aldéhydes par élimination d'ammoniaque et raccourcissement du cycle. Il nous a paru intéressant d'étudier également l'action de l'eau dans certaines conditions, sur quelques chlorhydrines cyclaniques en C⁵, C⁶, C⁻ et C³.

A. Chlorocyclopentanols 1.2. — Si l'on examine le produit brut de l'action d'acide hypochloreux sur le cyclopentène, on constate que par fractionnement à l'aide d'une colonne de rectification très sélective, on peut isoler deux chlorhydrines; l'une A, en petite quantité, passant en tête de distillation ( $\text{Eb}_{15} = 44^{\circ}$ ) qu'il nous a été impossible d'obtenir très pure et représentant probablement le dérivé cis, souillé d'une faible proportion de dichlorocyclopentane 1.2, l'autre B constituée par la chlorhydrine trans ( $\text{Eb}_{45} = 84^{\circ}$ ;  $d_{46} = 1.174$ ;  $n_{5}^{16} = 1.4832$ ; R. M. trouvée = 29,32, R. M. calculée = 29,48).

Par ébullition vers 90° en milieu hydroalcoolique à 25 pour 100 d'alcool, cette dernière chlorhydrine se transforme rapidement et en totalité en trans cyclopentane diol 1.2, tandis que la première A reste inaltérée.

B. Chlorocyclohexanols-1.2 et méthyl-1-chloro-4-cyclohexanols-3. — L'action de l'acide hypochloreux sur le cyclohexène conduit à un mélange des deux chlorhydrines stéréoisomères susceptibles d'être isolées par distillation fractionnée; l'une, cis, liquide et peu abondante, tout récemment préparée par Bartlett (2) dans l'action réductrice de certains organomagnésiens sur la 2-chlorocyclohexanone (Eb<sub>15</sub> = 76°;  $d_{16}$  = 1,150;  $n_0^{16}$  = 1,4860; R. M. trouvée = 33,42; R. M. calculée 34,10; l'autre

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 198, 1934, p. 2000.

<sup>(2)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc., 57, 1935, p. 224.

trans solide, déjà connue (1) (Eb<sub>15</sub> = 87°; F = 29°;  $d_{16}$  = 1,146;  $n_{\rm D}^{16}$  = 1,4850 (en surfusion).

Par ébullition à 90° dans un milieu hydroalcoolique, la chlorhydrine liquide n'est pas sensiblement altérée, tandis que l'isomère solide fournit lentement du trans cyclohexanediol-1.2 et de l'aldéhyde cyclopentanique (semicarbazone, F. = 123-124°); le rendement en aldéhyde est plus élevé si l'on opère en milieu sulfurique à 5 pour 100 ou en présence d'une solution concentrée de chlorure de calcium

Ce raccourcissement du cycle de C<sup>6</sup> en C<sup>3</sup> est à rapprocher de celui signalé autrefois par Tiffeneau (2) dans le traitement de l'iodocyclo-hexanol-1.2 par le nitrate d'argent, et plus récemment par Tiffeneau et M<sup>10</sup> Tchoubar (3) dans la déshydratation du trans cyclohexanediol-1.2 par O<sup>3</sup> Al<sup>2</sup> à 250-300°.

L'acide hypochloreux agissant sur le 1-méthyl- $\Delta_3$ -cyclohexène donne également un mélange de quatre chlorhydrines isomères dont a pu isoler par distillation deux stéréoisomères à l'état pur, déjà entrevus par M. Godchot et P. Bedos (\*); l'un bouillant à 79° sous  $16^{mm}$ , l'autre à 101-102° sous la même pression. Vis-à-vis de l'eau à 90°, la première ne semble pas se modifier, tandis que la deuxième se transforme partiellement en trans 1-méthyl-cyclohexanediol-3.4 (F. = 63°) et en aldéhyde 1-méthyl-3-cyclopentyl formique (semicarbazone, F. = 133°).

C. Chlorocycloheptanol-1.2. — Bien que l'acide hypochloreux puisse donner naissance à deux chlorhydrines du cycloheptène, la quantité de carbure mis en œuvre n'a permis d'isoler avec certitude qu'une seule d'entre elles (\*) (Eb<sub>16</sub> = 98°;  $d_{19} = 1,1351$ ;  $n_{\rm D}^{19} = 1,4948$ ). Chauffée en milieu hydroalcoolique, cette chlorhydrine se transforme complètement en

<sup>(1)</sup> M. GODCHOT, Comptes rendus, 176, 1923, p. 448.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 159, 1914, p. 771.

<sup>(3)</sup> Comptes rendus, 198, 1934, p. 1624.

<sup>(\*)</sup> Comptes rendus, 178, 1924, p. 1184. (\*) M. Godchot et M<sup>11e</sup> Cauquil, Comptes rendus, 186, 1928, p. 375.

aldéhyde cyclohexylformique (semicarbazone, F. = 167-168°):

D. Chlorocyclooctanol 1.2. — Le composé, obtenu par action de ClOH sur le cyclooctène (¹) (Eb<sub>20</sub> = 128-130°), est chauffé longuement avec de l'eau alcoolique à 90°; il fournit un carbure éthénique, probablement le cyclooctadiène, sans formation ni de glycol, ni d'aldéhyde cycloheptanique.

En résumé, de l'ensemble de ces résultats, on peut conclure que l'action de l'eau en milieu alcoolique vers 90° s'effectue d'une façon toute différente sur les chlorhydrines cis et trans; les premières restent inaltérées, alors que les secondes en C<sup>6</sup> et C<sup>7</sup> à configuration trans conduisent aux aldéhydes avec raccourcissement de cycle (élimination transversale de ClH); quant au chlorocyclopentanol 1.2 trans il fournit par arrachement d'acide chlorhydrique le trans cyclopentanediol 1.2 sans changement de structure; on peut rapprocher ces faits de ceux déjà signalés dans l'action des organomagnésiens sur les chlorhydrines (²), et dans la désamination des aminocyclanols 1.2.

CHIMIE ORGANIQUE. — Recherches sur les oxydes organiques dissociables. La photooxydation du triphényl-1.1'.3'-rubène carboxylate de sodium-3. Note de M. Marius Badoche, présentée par M. M. Delépine.

Lorsqu'on expose à la lumière solaire, en vase ouvert, une solution alcoolique de triphényl-1.1'.3'-carboxy-3-rubène alcalin (I),

<sup>(1)</sup> M. Mousseron, Bull. Soc. Chim., 4e série, 51, 1932, p. 802.

<sup>(2)</sup> M. Godchot, Bull. Soc. Chim., 5e série, 1, 1934, р. 1153.

on observe une décoloration rapide de la solution, en quelques heures. Dans les mêmes conditions, l'acide C<sup>36</sup>H<sup>23</sup>. CO<sup>2</sup>H, possède une sensibilité moins grande, environ 20 fois moindre, probablement à cause de sa très faible solubilité, ce qui rend aussi les essais moins faciles. C'est donc la photo-oxydation du sel de sodium, C<sup>36</sup>H<sup>23</sup>. CO<sup>2</sup>Na, laquelle est rapide, qui fait surtout l'objet de la présente étude.

Son produit d'oxydation est moins simple que celui obtenu avec la plupart des dérivés rubéniques décrits jusqu'ici. Déjà au cours de l'irradiation, le sel abandonne un produit cristallisé incolore, lequel s'est montré par la suite extrêmement résistant à la chaleur jusqu'au delà de 300°. Quant à l'ensemble du résidu, provenant de la solution décolorée puis évaporée à sec à basse température, 30 à 40°, il forme un conglomérat légèrement teinté en jaune, présentant à l'examen microscopique des formes cristallines différentes, lesquelles diffèrent également par leurs points de fusion. Ces substances sont en cours d'études.

La complexité de la réaction photochimique était évidemment peu favorable à l'obtention, avec de bons rendements, d'un oxyde dissociable, c'est ce que j'ai vérifié. Voici les résultats fournis par une des expériences :

o<sup>5</sup>,1270 de substance, constituée par l'ensemble des produits issus de la photooxydation, ont été chauffés progressivement dans le vide poussé de la trompe à mercure, le dégagement gazeux se produit en deux fois, d'abord vers 110°-130°, puis aux environs de 180°-190°. Le gaz recueilli, 1°<sup>m3</sup>, 30 à 22° et à 760<sup>mm</sup>, avait la composition suivante:

Gaz absorbé par la potasse	cm³ I
Gaz absorbé par l'hydrosulfite de sodium	0,20
Gaz absorbé par le chlorure cuivreux ammoniacal	0
Gaz résiduel	0,10

Le mélange gazeux, riche en CO<sup>2</sup> près de 77 pour 100, ne renferme que 15 pour 100 d'oxygène. Quant à la composition du gaz recueilli à basse température, elle est à peu près identique à celle du gaz libéré à 180°.

De toute façon, la proportion d'oxygène libéré est faible, elle ne représente que 3,7 à 6 pour 100, suivant les essais, de ce que l'on pourrait attendre s'il s'était formé l'oxyde dissociable  $C^{56}H^{23}$ .  $CO^2Na[O^2]$  et même un essai n'a donné que du gaz carbonique sans oxygène. Mais là où il y a eu libération d'oxygène, il y a eu simultanément formation, dans les produits issus du chauffage, d'acide  $C^{36}H^{23}$ .  $CO^2H$ , en très petites quantités, il est vrai, néanmoins facile à séparer à cause de sa faible solubilité. Son point de fusion, sa solubilité dans la soude alcoolique, ainsi que les

bandes d'absorption de cette solution, ont permis de l'identifier avec l'acide rubénique.

Dans les mêmes conditions de chauffage, le sel de départ, C<sup>36</sup> H<sup>23</sup>.CO<sup>2</sup> Na, tout comme l'acide lui-même, sont très stables; la quantité de CO<sup>2</sup> recueilli n'excède pas 2 pour 100 de la quantité calculée pour la libération totale du groupement carboxylique.

Bien que l'oxygène fasse presque complètement défaut dans les produits de dissociation par la chaleur, la réaction photochimique du sel rubénique ne se produit pas moins avec absorption d'oxygène. La vérification en a été faite en tube manométrique sur la cuve à mercure et en présence d'oxygène. Une expérience a fourni les résultats suivants:

C<sup>36</sup>H<sup>23</sup>. CO<sup>2</sup>Na, o<sup>5</sup>,4517; alcool éthylique, 60<sup>cm<sup>3</sup></sup>; pression avant insolation, 758<sup>mm</sup> à 16°,5, correspondant à un volume de 21<sup>cm<sup>3</sup></sup>,04 à 0° et à 760<sup>mm</sup>; pression après insolation, 446<sup>mm</sup> à 16°,5 correspondant à un volume de 8<sup>cm<sup>3</sup></sup>,37 à 0° et à 760<sup>mm</sup>; volume d'oxygène absorbé, 12<sup>cm<sup>3</sup></sup>,67; calculé pour la formation de C<sup>36</sup>H<sup>23</sup>. CO<sup>2</sup>Na[O<sup>2</sup>], 19<sup>cm<sup>3</sup></sup>,38.

Afin d'éliminer l'influence de l'oxygène sur le solvant, chaque essai était accompagné d'un tube témoin, traité de façon identique. Quant au gaz résiduel, il ne contenait ni gaz carbonique, ni oxyde de carbone.

De nouvelles expériences répétées tant sur le sel que sur l'acide ont fourni des résultats identiques : la vitesse de décoloration est liée à celle de l'absorption de l'oxygène; la proportion d'oxygène absorbé correspond à une valeur intermédiaire entre 1<sup>at</sup> et 1<sup>mol</sup> de O<sup>2</sup> pour 1<sup>mol</sup> de sel.

De plus, l'absorption de l'oxygène est bien subordonnée à l'action de la lumière, c'est ainsi qu'on a laissé à l'obscurité pendant 44 mois une solution alcoolique de sel en présence d'oxygène sans observer de changement sensible dans la coloration de la solution et dans le volume d'oxygène. L'analyse du gaz résiduel, la récupération du sel montrent que les deux substances se retrouvent intactes au bout de cette longue durée.

Tandis que l'estérification du groupement acide conduit ainsi que je l'ai déjà démontré (¹) à l'obtention d'un oxyde dissociable dans la proportion de 40 pour 100, la salification n'aboutit qu'à la formation de petite quantité de produit dissociable avec libération d'oxygène. Ce rendement aussi faible est dû vraisemblablement à la nature instable de l'oxyde dissociable qui doit évoluer, sous l'influence des radiations solaires, en des formes stables. Les traces d'oxyde finalement retrouvées à la dissociation ther-

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 198, 1934, p. 1515.

mique ne représenteraient que les dernières parties de l'oxyde, formées en fin de photooxydation, et qui auraient échappées à l'action prolongée des radiations.

CHIMIE ORGANIQUE. — Contribution à l'étude des cétones a-chlorées. Note de M. Georges Richard, présentée par M. M. Delépine.

M. Kirrmann a montré (¹) que les réactions anormales des aldéhydes α-bromés pouvaient s'expliquer par formation intermédiaire de cétènes qui fixeraient ensuite le réactif mis en jeu. Ces cétènes se formeraient par départ d'une molécule d'hydracide aux dépens de l'halogène et de l'hydrogène aldéhydique

$$R-CHBr-CHO \rightarrow R-CH=C=O+HBr$$
.

Cette hypothèse explique l'anomalie des réactions des magnésiens, des zinciques et de la réaction de Friedel et Crafts.

Telle quelle, la théorie de M. Kirrmann ne saurait s'appliquer aux cétones α-chlorées, qui, elles, ne possèdent pas d'hydrogène aldéhydique. Or j'ai montré (²) que la formation intermédiaire d'un cétène semblait indispensable pour expliquer le passage du chloro-1-diphényl-1. 2-éthanal à l'acide diphénylacétique en présence de potasse. Ici le cétène se formerait par départ d'hydrogène et de chlore pris au même atome de carbone, puis réarrangement du radical bivalent instable formé:

$$R-CHCI-CO-R' \rightarrow \frac{R}{R'}C=C=O+HCI.$$

Ce même mécanisme peut être envisagé pour la formation de cétènes dans les aldéhydes a-bromés de M. Kirrmann. Ici la migration sélective de l'hydrogène masquerait la complexité du mécanisme de la réaction.

Mais Franke a montré (3) que l'aldéhyde isobutyrique α-bromé (CH3)2. CBr. CHO donnait avec le benzène, en présence de chlorure d'aluminium, non pas une aldéhyde, mais une cétone nucléaire : ce résultat s'explique fort bien en admettant le passage intermédiaire par le diméthyl-

<sup>(1)</sup> Annales de Chimie, 10e série, 11, 1929, p. 223.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 197, 1933, p. 1432.

<sup>(3)</sup> Mon. f. Chem., 33, 1912, p. 1235.

cétène, qui s'unirait ensuite au benzène :

$$(CH^3)^2 - CBr - CHO \rightarrow HBr + (CH^3)^2 = C = C = O,$$
  
 $(CH^3)^2 = C = C = O + C^6H^6 \rightarrow (CH^3)^2 = CH - CO - C^6H^6,$ 

Ici, scul, le mécanisme de M. Kirrmann peut être envisagé, il faut donc voir deux modes de formation possibles du cétène intermédiaire.

J'ai donc fait agir le benzène en grand excès, en présence de chlorure d'aluminium, sur un certain nombre de cétones α-chlorées que je possédais:

1° Chloro-1-phényl-1-propane-one-2. C<sup>6</sup> H<sup>5</sup>. CHCl. CO. CH<sup>3</sup>. (Sa préparation a fait l'objet d'une Note précédente). Il a conduit à un corps solide fondant à 61°, qui est la diphényl-1-1-propane-one-2-(C<sup>6</sup> H<sup>5</sup>)<sup>2</sup> CH. CO. CH<sup>3</sup>, f. = 61° (¹). Par action d'hydroxylamine et de chlorhydrate de semi-carbazide, j'ai préparé respectivement l'oxime, f. = 164°,5, et la semi-carbazone, f. = 160°, de la diphényl-1-1-propane-one-2.

2° Chloro-1-phényl-1-butane-one-2-C° H°. CHCl. COC² H°. (Préparée par action du chlorure de sulfuryle sur la phényl-1-butane-one-2 et dont voici les constantes:

Eb. sous 
$$10^{\text{mm}}$$
:  $117^{\circ}$ , 5-118°, 5,  $n_{\text{D}}^{24} = 1$ , 52821,  $d_{\text{A}}^{24} = 1$ , 1251.

La réaction de Friedel et Crafts a conduit à une huile qui par action du chlorhydrate de semicarbazide m'a fourni une semicarbazone fondant à 191°-192°, dont la saponification a régénéré un solide fondant à 32°, que j'ai identifié avec la diphényl-1-1-butane-one-2: (C°H<sup>5</sup>)<sup>2</sup>. CO. C<sup>2</sup>H<sup>5</sup> dont la semicarbazone fond à 191°.

3° Le chloro-1-diphényl-1-2-éthanal : C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>. CHCl. COC<sup>6</sup>H<sup>5</sup>. Ici la réaction de Friedel et Crafts a fourni une cétone fondant à 137°, corps dont l'oxime fond à 182°, c'est le triphényl-1-1-2-éthanal: (C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>)<sup>2</sup>CH.CO.C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>, corps connu ainsi que son oxime.

Les deux premiers cas examinés montrent que la réaction de Friedel et Crafts sur les cétones  $\alpha$ -chlorées conduit au remplacement pur et simple du chlore par le radical phényle.

- (1)  $C^6H^5.CHCl.COCH^3 + C^6H^6 \xrightarrow{AlCl^8} ClH + (C^6H^5)^2CH.COCH^3$ ,
- $(2) \stackrel{\text{\tiny LARG}}{\longrightarrow} C^6 H^5 \cdot CHCl \cdot CO C^2 H^5 + C^6 H^6 \stackrel{\text{\tiny AICl}^5}{\longrightarrow} ClH + (C^6 H^5)^2 CH \cdot CO C^2 H^5,$
- $(3) \qquad \qquad C^6\,H^{\mathfrak{b}}.CH\,Cl.\,CO\,C^6\,H^{\mathfrak{b}} + C^6\,H^{\mathfrak{e}} \quad \xrightarrow{\text{AlCl}^{\mathfrak{b}}} \quad Cl\,H + (\,C^6\,H^{\mathfrak{b}})^2\,CH.\,CO\,C^6\,H^{\mathfrak{b}}.$

Or, dans les deux premiers cas, le passage par un cétène aurait donné le diphényl-1-2-propanal-1 :  $CH^3 - CH(C^6H^5) - CO - C^6H^5$  et le

<sup>(1)</sup> Stoermer, Ber. der chem. Ges., 39, 1906, p. 2302.

diphényl-1-2-butanal-1: CH³—CH²—CH(C⁶H⁵)—CO—C⁶H⁵, corps très différents de ceux obtenus. (Dans le troisième cas, la formation de cétène intermédiaire conduirait au même corps.)

Il en résulte que l'anomalie de la réaction de Friedel et Crafts, signalée par Francke, n'est pas une propriété générale des carbonyles α-halogénés.

CHIMIE ORGANIQUE. — Contribution à l'étude de l'obtention d'hydrocarbures colorés du type rubène. Note de M. Antoine Willemart, présentée par M. M. Delépine.

Dans une Note ( $^{+}$ ) concernant l'influence de la nature des radicaux  $R_{+}$ ,  $R_{2}$  et  $R_{3}$  sur la possibilité d'obtention de rubène, d'après la suite des réactions

nous avons constaté que l'introduction d'un groupement tertiobutyle en R<sub>2</sub> n'était pas favorable : en effet, l'éther chlorhydrique du phényl-tertiobutyl-phényléthynyl-carbinol n'a pas tendance à perdre par la chaleur de l'acide chlorhydrique pour former un hydrocarbure coloré du type rubène.

Il restait à voir si l'introduction du radical tertiobutyle en R<sub>3</sub> ne conduirait pas au résultat cherché, car, d'après des études antérieures, il a été possible d'obtenir un rubène avec un groupement naphtyle, quand celui-ci était en R<sub>3</sub>, mais non en R<sub>2</sub> (2).

Nous avons préparé le diphényl-tertiobutyl-phényléthynyl-carbinol (I) par l'action du bromure de tertiobutylacétylène-magnésium sur la benzo-phénone (3)

(4) A. WILLEMART, Comptes rendus, 200, 1935, p. 561.

(3) P. L. Salsberg et C. S. Marvel, Journ. Am. Chem. Soc., 50, 1928, p. 2840.

<sup>(2)</sup> A. WILLEMART, Ann. de Chim., 10° série, 12, 1929, p. 345. Il faut pourtant noter qu'en R<sub>2</sub> on a mis un α-naphtyle et en R<sub>3</sub> un β-naphtyle.

Traité par le trichlorure de phosphore, ce carbinol donne l'éther chlor-hydrique correspondant C<sup>19</sup>H<sup>19</sup>Cl (II), sous forme d'aiguilles incolores fondant à 53°-54° (bloc).

Cet éther chlorhydrique s'est montré assez stable à la chaleur, pouvant même être distillé sous pression normale et recristalliser identique à luimême. Il n'avait donc aucune tendance à perdre de l'hydracide pour donner un hydrocarbure coloré du type rubène suivant le mode opératoire habituel.

Bien que nous n'ayons pas pu obtenir la transformation de l'éther chlorhydrique en carbinol initial, nous pensons qu'il n'avait pas subi de migrations intramoléculaires et que, par conséquent, il avait bien la configuration indiquée.

En effet la même cétone éthylénique jaune, le diphényl-triméthylacétyléthylène, C<sup>49</sup> H<sup>20</sup> O, soit

$$C_{C^6H^8}$$
 C=CH-CO-C(CH<sup>3</sup>)<sup>3</sup> (fus. 66°),

a été obtenue, comme dans toutes les séries analogues (¹), aussi bien à partir du carbinol que son éther chlorhydrique. Cette cétone aurait été obtenue antérieurement par une toute autre méthode à partir du bromo-4-diméthyl-2-2-diphényl-5-5-pentanone-3 (²).

Nous avons d'ailleurs contrôlé la structure du carbinol et de la cétone éthylénique par une scission oxydante chromique. Dans les deux cas, la coupure de la molécule se fait sur le carbone portant les phényles géminés et donne, avec un rendement de 80-85 pour 100, de la benzophénone (caractérisée par le point de fusion de son oxime 140°-141°). Le reste de la molécule devait donner de l'acide triméthylacétique (CH³)°C—CO²H, qui, faute de quantité suffisante, n'a été identifié que par son odeur butyrique et par un essai de précipitation de son sel de cuivre cristallisable dans l'alcool (³).

Il semble que l'on puisse conclure, d'après les résultats connus jusqu'à présent, que l'introduction d'un seul radical hydrocarboné aliphatique dans une molécule du genre

$$\begin{array}{c|c} R_1 \\ R_2 \\ \hline CI \end{array} = C - R_3$$

<sup>(1)</sup> A. WILLEMART, Comptes rendus, 188, 1929, p. 1172.

<sup>(2)</sup> Kohlbr, Amer. Chem. Journ., 38, 1907, p. 511.

<sup>(3)</sup> C. FRIEDEL et R.-D. SILVA, Bull. Soc. Chim., 2° série, 19, 1873, p. 193.

ne permet pas d'obtenir, par simple décomposition thermique, un hydrocarbure coloré du type rubène, même dans le cas où ce radical est lié à la molécule par un atome non porteur d'hydrogène.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur le dihydroxy-2.2'-dinaphtylsulfure-1.1'.

Note de MM. André Wahl et Marc Ringeissen, présentée par M. M. Delépine.

Le dihydroxy-2.2'-dinaphtylsulfure-1.1' se prépare facilement comme l'a fait connaître l'un de nous (1) par la réaction du monosulfure de sodium sur le chloro-1-hydroxy-2-naphtalène. Ce procédé fournit le produit pur avec un rendement quantitatif.

Notre attention a été attirée par un brevet récent (2), d'après lequel ce sulfure serait transformé, par l'action des amines aromatiques primaires, en composés jouissant à un haut degré du pouvoir antivieillissant vis-à-vis du caoutchouc; la réaction indiquée est la suivante

## (1) $OH.C^{10}H^6-S-C^{10}H^6O+2NH^2R$ = $R.NH.C^{10}H^6-S-C^{10}H^6.NHR+2H^2O$

Nous avons utilisé l'aniline, mais nous avons constaté, à notre grande surprise, que le composé ainsi obtenu ne possède ni les propriétés ni la composition données dans ce brevet. La réaction suit un cours entièrement différent.

On chauffe une molécule du sulfure dihydroxylé avec un peu plus de deux molécules d'aniline, dans un appareil à reflux, pendant 6 heures vers 180°-210°. On entraîne l'aniline en excès par un courant de vapeur d'eau et traite le produit restant par de la soude caustique étendue. Le produit solide coloré est purifié par lavage avec une solution de sulfure de sodium 10 pour 100 à ébullition puis par cristallisation dans le toluène. On obtient ainsi des cristaux jaunes brillants fondant à 178° (cor.). Un premier dosage du soufre nous a donné S pour 100 = 11,8 alors que la formule déduite de l'équation (1) demanderait seulement S = 6,84, c'est-à-dire à peu près la moitié. Des essais renouvelés nous ayant conduit au même résultat (S = 12,2; 12,8) nous avons supposé, que la molécule du sulfure avait pu

<sup>(1)</sup> M. RINGEISSEN, Comptes rendus, 198, 1934, p. 2180.

<sup>(2)</sup> The Rubber Service Laboratories Co à Akron (Ohio). D. R. P. 566552 du 17 décembre 1932.

subir une scission suivie du doublement de chacune des parties. Il se serait alors formé un disulfure à côté de dinaphtol suivant le schéma

$$2\left[\begin{array}{c} C^{10} H^{6} \\ OH \\ HO \end{array}\right] + 2NH^{2} C^{6} H^{5}$$

$$= OH C^{40} H^{6} - C^{10} H^{6} OH + C^{10} H^{6} \\ NH \\ HN \\ C^{6} H^{5} \\ C^{6} H^{5} \end{array}$$

S'il en était ainsi, on devait trouver le dinaphtol dans les solutions alcalines venant du lavage. Or les solutions donnent effectivement, par acidification un volumineux précipité lequel constitue du β-naphtol (F. 122°).

Il en résulte que la molécule a bien été scindée comme nous l'avions supposé, mais, apparemment sans doublement des deux tronçons. La détermination du poids moléculaire ainsi que l'analyse élémentaire devaient nous en apporter la confirmation. Le dosage de tous les éléments indique que le corps est exempt d'oxygène et qu'il répond à la formule C<sup>16</sup> H<sup>11</sup> NS.

Trouvé pour 100 : C, 77.5; H, 4.49; N, 5.73; S, 12.69; total, 100.41; calculé pour  $C^{16}H^{11}NS: 77.11$ ; 4.42; 5.62; 12.85; 100.00.

Le poids moléculaire au sein de l'acétique et de la benzine a été trouvé respectivement : M = 252 et 247; la formule précédente exige M = 249. Ces résultats rendent compte de la réaction qui doit s'écrire :

$$OH C^{10} H^6 - S - C^{10} H^6 OH + NH^2 C^6 H^6 = C^{10} H^7 OH + C^{16} H^{21} NS + H^2 O$$

Deux hypothèses peuvent être envisagées suivant la manière dont s'effectuent les liaisons dans la partie sulfurée de la molécule.

$$= H^{2}O + C^{10}H^{7}OH + C^{6}H^{5}$$

On peut admettre que les atomes de soufre et d'azote se saturent pour former un noyau hétérocyclique, analogue azoté (II) du noyau thionylium (I) admis par Lesser et Gad (1), précisément dans des dérivés

<sup>(1)</sup> Ber. der d. chem. Ges., 21, 1888, p. 2807, 23, 1890, p. 2460.

du dioxydinaphtylsulfure whenther it demail a st

$$\begin{array}{lll}
 & = C - S, & = C - S \\
 & = C - O, & = C - N - C^6 H^3.
\end{array}$$
(I). (II).

Mais on peut aussi concevoir la liaison du soufre avec le noyau benzénique de l'aniline, ce qui conduirait à la thiophényl- $\beta$ -naphtylamine. La thiophényl- $\beta$ -naphtylamine a été obtenue par Kym (¹) par la fusion de la base secondaire avecle soufre, mais elle se prépare plus facilement en ajoutant un catalyseur, en particulier de l'iode Ackermann) (²). Nous en avons préparé suivant la recette indiquée et avons effectivement constaté que cette thiophényl- $\beta$ -naphtylamine est bien identique avec le composé sulfuré que nous avons décrit ci-dessus, elle forme comme lui des cristaux jaunes F. 178° (cor.), le mélange ne donne aucune dépression et l'analyse élémentaire conduit aux mêmes chiffres (C=77,6; H=4,91; N=5,66; S=12,6). L'équation suivante rend compte de cette curieuse réaction

$$OH.C^{10}H^6 - S - C^{10}H^6.OH + NH^2C^6H^5 = C^{10}H^7OH + C^{10}H^6 \underbrace{\begin{array}{c} S \\ NH \end{array}} C^6H^6 + H^2O.$$

Tout nous fait supposer qu'il s'agit d'une réaction générale, que l'un de nous se propose d'étudier.

CHIMIE ORGANIQUE. — Synthèse du nopinène et du pinadiène 1,5 à partir du pinène. Note de MM. Georges Dupont et Witold Zacharewicz, transmise par M. R. Lespieau.

On sait transformer le nopinène en pinène, soit par l'action des acides faibles (3), soit encore par celle du palladium hydrogéné (4), mais le passage inverse du pinène au nopinène n'a pas encore été réalisé.

Nous avons montré (\*) que l'oxydation du pinène par l'anhydride sélénieux donne, comme produit principal, du myrténol et que l'hydrogéna-

<sup>(1)</sup> Ber. der d. chem. Ges., 56, 1923, p. 963.

<sup>(2)</sup> ACKERMANN, brevet allemand D. R. P. 222879 et 224348.

<sup>(3)</sup> DELEPINE, Bull. Soc. Chim., 35, 1924, p. 1463; 39, 1926, p. 1679; Austerweil, Bull. Soc. Chim., 39, 1926, p. 690-1644.

<sup>(\*)</sup> RICHTER-WOLFF, Ber. d. chem. Ges., 59, 1926, p. 1733.

<sup>(5)</sup> Comptes rendus, 198, 1934. p. 1699; 199, 1934, p. 365.

tion de cet alcool conduit, suivant la méthode utilisée, aux myrtanols cis ou trans.

Il était naturel d'essayer de passer de ces myrtanols au nopinène par déshydratation. Nos tentatives dans ce sens ont échoué. Soit par la méthode de Tschugaeff à l'aide des xanthogénates, soit par essai d'enlèvement d'une molécule d'hydracide aux chlorures, bromures ou iodures correspondants, nous n'avons obtenu que des produits à points d'ébullition élevés dans lesquels nous n'avons pu déceler la présence du nopinène.

En revanche, nous avons trouvé que les carbures qui se forment, à côté du myrténol et du myrténal, dans l'oxydation du pinène par SeO<sup>2</sup> comportent presque exclusivement un mélange de nopinène et de pinadiène 1,5.

Pour permettre de séparer ces carbures du pinène en excès, nous avons modifié comme suit la méthode signalée dans notre précédente Note.

Partant de 900<sup>g</sup> de pinène, traités, comme il a été dit, par 300<sup>g</sup> de SeO<sup>2</sup>, on sépare d'abord, par entraînement prolongé à la vapeur et sans dépasser 110<sup>o</sup>, tout le pinène non transformé (2,0<sup>g</sup> environ) et le peu de myrténol et de myrténal formé (75<sup>g</sup> environ).

La combinaison séléniée qui reste dans le ballon, est soumise, vers 150° dans le vide, à une décomposition pyrogénée qui provoque la mise en liberté de sélénium et une abondante distillation de produits condensables. On récolte ainsi 485<sup>g</sup> d'un mélange brut qu'une rectification sépare approximativement en deux fractions:

```
fr. 54- 95° sous 20<sup>mm</sup>: 170<sup>g</sup>= mélange de carbures,
fr. 95-135° sous 20<sup>mm</sup>: 260<sup>g</sup>= mélange de myrténol et de myrténal.
```

Le mélange de carbures obtenu représente donc 26 pour 100 du pinène transformé.

Le produit obtenu à partir d'un pinène droit pur (d'essence d'Alep) a donné, par distillation, les fractions suivantes

Fractions.	Eb. sous 12mm. Poid	$\alpha_{\mathbf{D}}^{20}$ .	$n_{\mathrm{D}}^{20}$	$d_{20}$
1	52 52	5 —20,00 °	1.4859	0,8746
2	52-53 49	-18,40;	1.4862	0,8749
3	53 50	-10,60°	1.4858	0,8746
4	53 45	- 0,60	1.4840.	0,8741
5	53,5 45	+9,90	1.4820	0,8723
6	54–58 25	+12,60		0,8715

Pour les produits provenant du pinène gauche (extrait de l'essence de pin maritime) les résultats ont été presque identiques sauf que les pouvoirs rotatoires des fractions correspondantes étaient de signes opposés.

Les fractions 5 et 6 sont du nopinène presque pur [identification à l'aide du spectre Raman, par hydratation sulfurique, qui donne la terpine, et par oxydation à l'état d'acide nopinique : acide droit  $F = 127^{\circ}-127^{\circ},5$ ;  $\alpha|_{D} = +14^{\circ},97$  (alc.); gauche,  $F = 127^{\circ}-127^{\circ},5$ ;  $|\alpha|_{D} = -13^{\circ},61$  (alc.), acide nopinique racémique  $F = 130^{\circ}-130^{\circ},5$ ].

Le nopinene obtenu provient bien d'une transformation du pinene initial car, au pinene droit, correspond un nopinene droit et au pinene gauche,

un nopinène gauche.

Le constituant dominant des fractions de tête, d'autre part, est un carbure diénique. La composition et la formule de ce corps paraissent découler des essais suivants :

1° L'hydrogénation à fond de la fraction 1 par le noir de platine conduit à l'absorption de 5¹,395 d'H pour 20⁵, 1 de carbure et donne du pinane pur (spectre Raman). Le mélange comporte donc 60 pour 100 d'un pinadiène et 40 pour 100 d'un pinène que le spectre Raman et l'oxydation permanganique permettent d'identifier avec le nopinène.

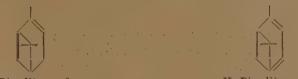
2° La fixation par le platine des 2/3 environ de la quantité d'hydrogène nécessaire pour la saturation, fournit un mélange (identifié par le spectre

Raman) de pinène et de pinane.

3º L'hydrogénation par le sodium et l'alcool a donné un mélange de

pinène et de nopinène (préexistant).

Nous pouvons conclure de là que le pinadiène étudié contient deux doubles liaisons conjuguées, l'une des deux ayant la position 1 (comme dans le pinène), l'autre doit avoir l'une des positions 3 ou 5:



inadiène 1.5. II. Pinadiène

La formule II paraît improbable parce que l'hydrogénation par le sodium devrait conduire au è-pinène. D'autre part, des produits complexes de l'oxydation permanganique, nous avons pu retirer, en petites quantités, à côté d'acide oxalique et d'acide nopinique, un diacide fondant à 225°, de formule C¹ºH¹⁴O⁰, qui semble être le diacide dicétone correspondant à l'ouverture des deux doubles liaisons du pinadiène 1,5.

Nous pensons donc pouvoir attribuer cette formule I au corps obtenu.

En résumé, rappelons que l'action de l'oxyde de sélénium sur le pinène nous a conduits, avec des rendements intéressants, à la synthèse de quatre corps importants, inconnus ou rares, le myrténol, le myrténal, le nopinène et le pinadiène 1,5.

La synthèse totale du pinène ayant été faite, les synthèses précédentes sont elles-mêmes totales.

CHIMIE ORGANIQUE. — Contribution à l'étude des sulfures aromatiques.

Note de MM. Camille Lefèvre et Charles Desgrez, présentée par M. A. Desgrez.

Nous avons indiqué un mode de préparation des mono et bisulfures d'amines et de phénols, en chauffant, dans certaines conditions, le soufre avec ces substances aromatiques. Nous avons décrit les propriétés physiques et chimiques des corps obtenus et signalé que les sulfures phénoliques présentent, en outre, un caractère acide qui les différencie des substances génératrices. C'est ce caractère qu'il nous reste à préciser (4).

I. D'une façon générale, la présence du soufre dans ces nouveaux corps augmente les propriétés électronégatives du noyau, qui se traduisent par une plus grande acidité de l'oxhydrile phénolique.

C'est ainsi que les mono et bisulfures de phénol et de résorcine déplacent CO<sup>2</sup> des carbonates alcalins et alcalino-terreux, réaction qui ne se produit pas avec les phénols correspondants.

II. Les sels alcalins des mono et bisulfures phénoliques donnent avec les sels solubles de zinc, de cuivre, de plomb, d'argent, par double décomposition en milieu aqueux, de véritables sels des métaux correspondants. Les phénates alcalins, dans les mêmes conditions, ne donnent pas de sels mais des oxydes métalliques.

III. Le chlorure mercurique donne en outre, avec ces sulfures, en présence de quantités variables de soude, de véritables complexes qui diffèrent des corps obtenus précédemment par double décomposition, ce qui nous a amenés à étudier les mêmes réactions avec les phénols correspondants.

C'est ainsi que, avec le phénol ordinaire, nous avons obtenu les réactions

<sup>(1)</sup> C. Lefèvre et Ch. Desgrez, Comptes rendus, 198, 1934, p. 1432 et 1791 et 199, 1934, p. 300.

avec précipitation de complexes mercuriels (4):

(I) 
$$HO - C^6H^5 + HgCl^2 + NaOH = HO - C^6H^4 - HgCl^4 + NaCl + H^2O$$
,

(II) 
$$HO - C^6H^3 + 2HgCl^2 + 2NaOH = HO - C^6H^3 = (HgCl)^2 + 2NaCl + 2H^2O$$
,

(III) 
$$HO - C^6H^5 + 3HgCl^2 + 3NaOH = HO - C^6H^2 = (HgCl)^3 + 3NaCl + 3H^2O$$
,

(IV) 
$$HO - C^6H^5 + HgCl^2 + 2NaOH = HO - C^6H^4 - HgOH + 2NaCl + H^2O$$
,

(V) 
$$HO - C^6H^5 + 2HgCl^2 + 4NaOH = HO - C^6H^3 = (HgOH)^2 + 4NaCl + 2H^2O$$
,

(VI) 
$$HO = C^6H^6 + 3HgCl^2 + 6NaOH = HO - C^6H^2 = (HgOH)^3 + 6NaCl + 3H^2O$$
.

Les réactions (I), (II) et (III) s'obtiennent à froid en ajoutant lentement la quantité correspondante de soude dans la solution aqueuse de phénol et de chlorure mercurique. Les réactions (IV), (V) et (VI) ne se produisent qu'en élevant la température vers 70°.

Avec la résorcine dont les 2OH sont en position (1) et (3) nous avons obtenu des résultats analogues.

Ces corps, jaunes, sont peu solubles dans l'eau et l'alcool, leur solubilité diminuant avec leur plus grande teneur en Hg. Ils sont décomposables sous l'action de la chaleur avant d'entrer en fusion. L'acide chlorhydrique dilué régénère, à chaud, HgCl<sup>2</sup>.

Par leur fonction phénol, ils donnent des éthers méthyliques avec l'iodure ou le sulfate de méthyle. Les groupes HgOH sont en position ortho (2 et 6) et para (4) par rapport à OH phénolique. L'eau de brome donne en effet, à froid, avec les trois complexes mercuriels, soit du phénol tribromé

$$HO(1) - C^6H^2Br(2)Br(4)Br(6)$$
 [F=92°],

soit de la résorcine tribromée

$$\frac{(1)HO}{(3)HO}$$
 C6HBr(2)Br(4)Br(6) [F=104°],

et le mercure passe dans la solution. Nous ne pouvons préciser la quantité respective des isomères de position (2 et 4), (2 et 6), que l'on ne peut séparer ni caractériser dans le mélange.

Les mono et bisulfures de phénol et de résorcine donnent des réactions

$$HO - C^6H^4 - HgCl$$
 et  $HO - C^6H^4 - HgOH$ ,  
 $(HO)^2 = C^6H^2 - HgCl$  et  $(HO)^2 = C^6H^2 = (HgCl)^2$ 

(Berichte d. chem. Gesellsch., 13, 1898, p. 2154 et 35, 1902, p. 2853).

<sup>(1)</sup> Otto Dmiroth, par une méthode différente de la nôtre, a préparé :

identiques et, après perte de chlore, nous avons obtenu les corps suivants :

Avec le bisulfure de phénol:

$$HO - C^{6}H^{3} - HgOH$$
 $HO - C^{6}H^{2} = (HgOH)^{2}$ 
 $S$ 
 $S$ 
 $S$ 
 $HO - C^{6}H^{3} - HgOH$ 
 $HO - C^{6}H^{2} = (HgOH)^{2}$ 

Avec le bisulfure de résorcine :

$$\begin{array}{c|c} HO \\ HO \\ C^{6}H^{2} - HgOH \\ S \\ S \\ S \\ HO \\ C^{6}H^{2} - HgOH \\ HO \\ C^{6}H = (HgOH)^{2} \\ S \\ S \\ S \\ HO \\ C^{6}H = (HgOH)^{2}, \end{array}$$

en dissolvant les bisulfures dans la soude et ajoutant HgCl2.

Ces corps, jaune foncé, sont insolubles dans l'eau et l'alcool. Ils sont décomposables par la chaleur.

Les positions respectives des groupes sont (1) et (3) pour OH, (2) et (6) pour HgOH et (4) pour S, ce qui résulte des expériences précédentes sur les sulfures et aussi des produits obtenus par l'action de l'eau de brome sur les composés mercuriels phénoliques.

L'introduction de Hg dans les sulfures phénoliques, pour former des complexes, ne modifie en rien les propriétés des corps initiaux, en particulier le caractère acide de l'oxhydrile phénolique. C'est ainsi que nous avons obtenu des sels de zinc, de plomb, de cuivre, d'argent, le groupe HgOH remplaçant un H du noyau benzénique.

En résumé les mono et les bisulfures phénoliques précédemment décrits, ainsi que leurs complexes mercuriels, donnent des sels bien définis et stables.

Note (1) de MM. J. June et M. Roques.

La classification des schistes cristallins par zones de profondeur, trouve une belle application dans le complexe cristallophyllien qui s'étend sur la

<sup>(1)</sup> Séance du 18 février 1935.

feuille de Périgueux, de la Carte géologique de France (1). On y trouve l'évolution d'un matériel tant éruptif que sédimentaire, depuis le stade indemne de tout métamorphisme général, jusqu'aux zones successives épi, méso et cata, de la classification de Grubenmann (2).

A. Matériel non atteint par le métamorphisme général. — Les grès de Thiviers sont des grès très feldspathiques, ne présentant aucune trace de dynamométamorphisme. La pâte contient une grande quantité de lamelles de biotite, non orientées, semblables à celle des cornéennes de contact. Cette action est due en effet au granite à microcline intrusif dans ces grès. On y trouve également des sills, interstratifiés, de diabase à structure intersertale caractéristique.

B. Zone supérieure (épi) du métamorphisme général. — Vers le Nord, les grès de Thiviers passent aux phyllades de Dussac, qui n'en sont qu'une forme modifiée par les agents caractéristiques de la zone épi : l'étirement schisteux et la recristallisation de la pâte avec développement de minéraux phylliteux et hydratés. La biotite s'y décompose entièrement en un feutrage de lamelles orientées de séricite et de chlorite; les quartz et feldspaths détritiques prennent l'aspect amygdalaire.

Le granite à microcline, pris en lames dans le complexe sédimentaire prend l'aspect schisteux, dû à la cataclase et au développement de la séricite, qui lui vaut d'avoir été confondu avec des sédiments (schistes quartziteux, de la Carte). Le microgranite d'Excideuil est transformé, par le même processus, en porphyroïde (3).

Les diabases, enfin, sont ouralitisées et laminées, présentant, en outre, beaucoup de quartz secondaire.

Tout cet ensemble passe à son tour, vers la base, aux micaschistes de Razac, qui représentent l'extrême profondeur de la série épi. Une intense recristallisation du quartz y a fait disparaître la structure cataclastique du fond. Le feutrage de séricite fait place à des larges lames de muscovite et à de gros grenats. Çà et là se rencontrent quelques micas noirs, avant-courreurs de ceux qui vont se développer largement dans la zone moyenne.

Les diabases interstratifiées dans les micaschistes, bien que montrant une transition avec les précédentes, méritent ici le nom de schistes amphiboliques. L'amphibole ouralite occupe non seulement la place des anciens

<sup>(1)</sup> G. Mourer, Feuille Périgueux de la Carte géològique de France.

<sup>(2)</sup> GRUBENMANN-NIGGLI, Die Gesteinsmetamorphose, 1924.

<sup>(3)</sup> J. DE LAPPARENT, Bull. Soc. franç. Minéralogie, 32, 1909, p. 174.

pyroxènes, mais a recristallisé avec le quartz, dans toute la masse de la roche. Dans le type le plus transformé, l'amphibole, toujours peu colorée, comme l'ouralite, recristallise en bâtonnets d'apparence squelettique. Ces schistes amphiboliques montrent toujours l'abondance en produits titanés caractéristique de la diabase primitive.

C. Zone moyenne (méso) du métamorphisme général. — La zone méso est caractérisée par la disparition de l'aspect schisteux. Ce sont des gneiss, où se développent les feldspaths acides et la biotite, mais où subsistent des

minéraux hydroxylés, tels ceux du groupe de l'épidote.

Au-dessous de la série des micaschistes de Razac s'étend le vaste domaine des gneiss du Limousin. Les mésogneiss y forment une première bande, recoupée transversalement entre Sarrazac et Jumilhac. D'apparence très feuilletée, ils contiennent beaucoup de muscovite, associée ou non à de la biotite, de l'orthose, des plagioclases acides et parfois du grenat. Certains d'entre eux, contenant de gros feldspaths amygdalaires, sertis dans le fond granoblastique, peuvent être considérés comme dérivant d'anciennes roches éruptives acides.

L'attribution de ces gneiss au groupe méso, plutôt qu'au groupe cata serait incertaine sans les associations minérales, très caractéristiques, que l'on trouve dans les amphibolites.

Les amphibolites et gneiss à amphiboles des mésogneiss appartiennent à deux types très différents, bien qu'associés parfois sur le terrain (Saint-Paul-la-Roche). Les unes contiennent une amphibole largement cristal-lisée, d'un vert intense, associée à de l'oligoclase, du quartz et beaucoup de produits titanés. Il y a tout lieu de les considérer, de ce fait, comme le résultat de la recristallisation, dans la zone méso, des diabases. D'autres, pauvres en fer et en titane, sont à grain fin, avec une hornblende faiblement polychroïque associée à une grande quantité de petits prismes d'épidote ou de zoisite, ou de zoisite seule. On y trouve, en outre, de l'albite et de la calcite primaire. Ce sont des para-amphibolites, dérivant d'anciens sédiments calco-magnésiens. On y retrouve l'association amphibole-zoisite-albite, caractéristique des prasinites des Alpes, et, en général, du groupe des méso-gneiss.

D. Zone profonde (cata) du métamorphisme général. — La région étudiée ne présente le passage aux catagneiss que sur ses confins. Au nord de Jumilhac, les gneiss deviennent de plus en plus granoblastiques, se chargent de facules pegmatitiques avec microcline, et quartz granulaire. Ils sont associés à des venues de granite à mica blanc. Quelques amphibo-

lites examinées sur la feuille de Tulle nous ont montré la disparition des minéraux du groupe de l'épidote et l'apparition d'un type granoblastique banal, associé à des éclogites. L'apparition du microcline et du pyroxène, l'effacement des minéraux hydroxylés, permettent de placer, sans hésitation, cet ensemble dans la zone profonde.

En résumé, les observations faites dans le Bas-Limousin apportent une nouvelle démonstration de la généralité de la classification des schistes cristallins par zones de profondeur et permettent d'envisager d'une façon plus précise les problèmes stratigraphiques et tectoniques de cette partie du Massif Central.

GÉOLOGIE. — L'Éocène du plateau de Galatie (Anatolie Centrale). Note (1) de M. E. Chaput, présentée par M. H. Douvillé.

Comme on l'a montré (²), le plateau de Galatie comprend, dans sa partie méridionale, aux environs de Haymana, une épaisse série de conglomérats, de schistes gréseux foncés avec zones de lignites et avec intercalations de calcaires gréseux. Ces terrains appartiennent au Crétacé supérieur, surtout au Maëstrichtien; ils s'enfoncent vers le Nord sous des terrains éocènes comprenant également des conglomérats, des grès, des calcaires. Les angles de plongement sont couramment de 40 à 50°. Dans tous les affleurements observés les inclinaisons sont vers le Nord; il ne s'agit d'ailleurs que de têtes de bancs espacés, les intervalles étant masqués par les terrains de désagrégation de la surface du plateau; l'épaisseur de l'Éocène est de l'ordre de grandeur du kilomètre.

On ne voit pas de discordance nette entre le Crétacé et l'Éocène. Les principales assises reconnues sont, du Sud vers le Nord, donc de la base au sommet de la série éocène :

<sup>1</sup>º Calcaires fins du village de Kadiköy, assez riches en algues et bryozoaires.

<sup>2</sup>º Conglomérats du Nord de Yenikoy, à Velates Schmiedeli Chemnitz, Assilina granulosa d'Archiac, Nummulites (3) atacicus Leymerie. N. irregularis Desh., N. distans Desh. (avec races granuleuses), N. globulus Leymerie.

<sup>3</sup>º Conglomérats et calcaires entre Kadiköy et Çayras, à Cerithium Tchihatcheffi d'Archiac, Assilina granulosa, Nummulites atacicus, N. distans (avec races granu-

<sup>(1)</sup> Séance du 11 février 1935.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 194, 1932, p. 1960.

<sup>(3)</sup> Les déterminations des Nummulites sont dues à M. II. Douvillé:

leuses), Alveolina oblonga d'Orb.; les conglomérats de cette assise contiennent des cailloux roulés de jaspes à Radiolaires.

4º Grès et calcaires entre Cayras et Derekoy, avec Velates balkanicus Bontscheff, Assilina granulosa, Ass. spira de Roissy, Nummulites atacicus, N. uroniensis (de la Harpe) Heim, N. globulus, N. Lucasi d'Archiac.

5º Conglomérats du sud de Dereköy, à Cerithium vicetinum Bayan.

6º Grès à pistes et marnes blanchâtres.

Le groupe 1° se place vers la limite du Crétacé et de l'Éocène, les groupes 2° et 3° appartiennent probablement à l'Éocène inférieur (Yprésien); le groupe 4° représenterait le Lutétien inférieur et le groupe 5° le Lutétien moyen. Les marnes supérieures se placent vers la base de la série gypsifère très développée plus à l'Est dans la région traversée par le Kizil Irmak, entre Yashi Han et Sivas, et appartenant probablement en partie à l'Éocène supérieur, en partie à l'Oligocène. Mais, près de Dereköy, la série gypsifère n'est pas visible; les grès à pistes et les marnes surmontant les conglomérats à Cerithium vicetinum s'enfoncent en effet, suivant une surface de contact anormal, sous une série ophiolitique. Celle-ci, qui comprend des serpentines diverses disloquant des schistes, des marbres à Fusulinidés, des jaspes rouges à Radiolaires, est poussée vers le Sud sur l'Éocène, dont elle masque la partie supérieure.

ÉLECTRICITÉ ATMOSPHÉRIQUE. — Étude de la variation diurne des atmosphériques à Shanghaï. Note (1) de M. P. Lejay, présentée par M. Charles Maurain.

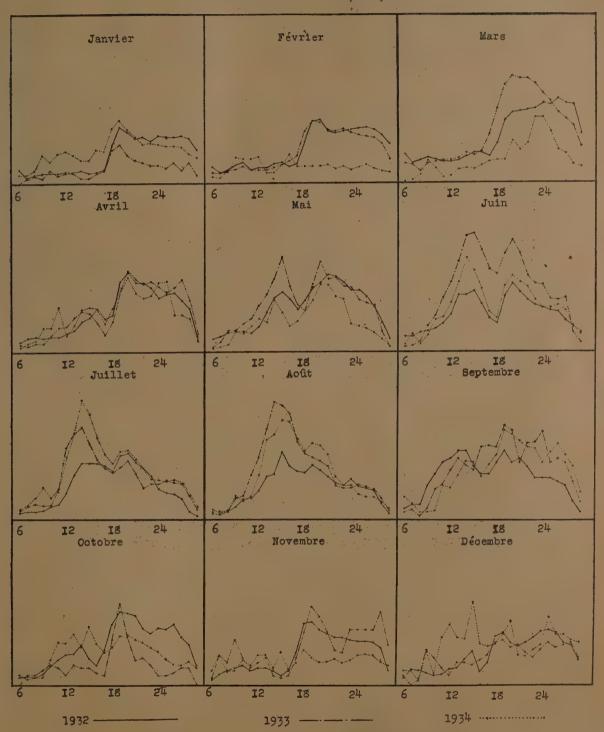
Au cours des trois années 1932, 1933, 1934, nous avons poursuivi de façon continue l'enregistrement des atmosphériques, à l'Observatoire de Zi ka wei, par la méthode de M. Bureau (²), avec un instrument semblable à celui qui est en service en plusieurs stations de l'Office national météorologique. Cet instrument compte les atmosphériques qui, après une amplification donnée, fournissent une variation de courant d'une intensité déterminée, pour laquelle un relai convenablement réglé entré en fonctionnement.

Bien que nous n'ayions pu, au cours de ces années d'essai, maintenir la sensibilité de l'ensemble absolument constante, nous pouvons admettre

<sup>(1)</sup> Séance du 11 février 1935.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 184, 1927, p. 157, et 191, 1930, p. 64,

Variation diurne des atmosphériques.



que celle-ci n'a subi en général que des variations lentes n'affectant pas l'allure des variations diurnes qui font l'objet de cette Note.

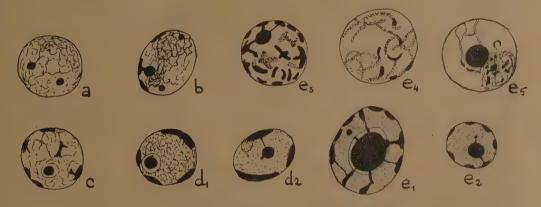
Nous représentons sur les courbes ci-dessus les moyennes mensuelles du nombre d'atmosphériques enregistrés à chaque heure du jour. On voit que les courbes ont, pour les trois années, des formes semblables; nous retrouvons, aux mêmes heures du jour, non seulement les maxima et les minima principaux, mais beaucoup de variations secondaires. Cette remarquable fidélité est d'autant plus frappante que l'allure des courbes se modifie considérablement d'un mois au suivant, et que l'amplitude des courbes individuelles originales, d'aspect très tourmenté, varie dans des proportions assez grandes.

Nous retrouvons à Shanghaï, avec des caractères légèrement différents, les principaux phénomènes signalés par M. Bureau : pendant l'hiver, qui est ici caractérisé par les envahissements périodiques de l'anticyclone de la Sibérie orientale, le maximum de nuit commence brusquement au coucher du Soleil et demeure à peu près constant pendant toute la nuit. Nous le trouvons sur presque toutes les courbes de janvier à mai inclus. En été après un maximum très prononcé au coucher du Soleil et dans les premières heures de la nuit, la courbe s'abaisse progressivement. Le maximum de jour, à peine marqué en hiver, s'élève pendant le mois de mai, pour dépasser en juin le maximum de nuit. Il a lieu en mai vers 16h, se rapproche peu à peu du début de l'après-midi (14h en juillet) pour rétrograder ensuite, et disparaître en octobre. Le minimum de 18h, qu'on peut constater sur presque toutes les courbes de l'année, se voit encore nettement sur presque toutes les courbes moyennes, bien qu'atténué par les journées exceptionnelles d'orages locaux. Celui de 6<sup>h</sup> du matin est absolument général; il se décale légèrement, comme celui de 18h, suivant les heures du lever et du coucher du Soleil, marquant ainsi l'influence des changements d'altitude des couches ionisées de la haute atmosphère.

Le maximum secondaire de la seconde moitié de la nuit semble ici moins important que dans certaines stations d'Europe, moins régulier notamment sur nos enregistrements que sur ceux de M. Lugeon à la station polonaise de Jablonna.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — Sur la structure de quelques noyaux quiescents. Note (') de M. Pierre Dangeard, présentée par M. P.-A. Dangeard.

Les noyaux dans beaucoup de cellules végétales ont été considérés comme ayant une structure homogène à l'état de repos. C'est le cas particulièrement des noyaux qui renferment des chromocentres et qui ont fait l'objet d'études nombreuses récentes. Parmi ces derniers, Grégoire (2) a distingué un type nucléaire euchromocentrique correspondant aux noyaux « où les seules parties qui soient chromatiques durant l'interphase, en dehors du



a, Orobanche rapum; b, Pedicularis palustris; c, Physalis sp.; d<sub>1</sub>, d<sub>2</sub>, Rhinanthus cristagalli; e<sub>1</sub>, Lathraea clandestina, noyau d'une cellule du tapis de l'anthère; e<sub>2</sub>, noyau d'un jeune pétale; e<sub>3</sub>, prophase somatique; e<sub>4</sub>, e<sub>5</sub>, prophases de la mitose hétérotypique.

nucléole, sont d'apparents corpuscules périphériques, logés contre le pourtour nucléaire, et dont le nombre peut être égal ou, parfois, inférieur au nombre spécifique des chromosomes, mais ne le dépasse jamais ». D'autre part il résulte des travaux de J. Doutreligne que les noyaux appartenant à ce type structural auraient une évolution particulière au cours de la division.

Or les recherches que nous poursuivons depuis quelque temps sur les noyaux à chromocentres, nous ont amené à penser qu'il existait d'autres catégories de chromocentres que les euchromocentres et les chromocentres

<sup>(1)</sup> Séance du 18 février 1935.

<sup>(2)</sup> Bull. Acad. Roy. Belgique. Cl. Sciences, 5° série, 17, 1932, p. 1435.

ordinaires et qu'il y aurait des termes de passage entre ces deux types de formations nucléaires.

La série des Orobanche rapum, Pedicularis palustris, Physalis sp, Rhinanthus crista-galli et Lathræa clandestina est instructive à cet égard (fig. a, b, c, d, e). Alors que dans la première de ces plantes le noyau quiescent est du type réticulé ordinaire, les novaux de Pedicularis montrent des chromocentres s'ajoutant au réticulum et il en est de même dans le Physalis. Chez le Rhinanthus et le Lathræa, le réseau est beaucoup plus réduit, tandis que la chromatine se trouve condensée en chromocentres pariétaux, souvent très volumineux. Dans le premier exemple les chromocentres sont fréquemment de larges plaques irrégulières, tandis que dans le L. clandestina (fig. e<sub>1</sub>) les chromocentres sont moins irréguliers de taille et de forme et se rapprochent du type des euchromocentres par le caractère d'une constance assez grande de leur nombre. Cependant, comme l'avait déjà noté Witsch (1), les chromocentres de Lathrea sont approximativement en nombre haploïde (et non diploïde, comme ce serait le cas s'il s'agissait d'euchromocentres proprement dits, répondant à la définition donnée plus haut). La mitose diffère également chez le Lathræa du schéma euchromocentrique (fig. e<sub>4</sub>, e<sub>5</sub>) et ceci est particulièrement évident pour la division meiotique.

Si l'on se tourne maintenant du côté des noyaux répondant plus spécialement à la définition du type euchromocentrique, nous voyons qu'effectivement il existe des noyaux comme ceux du Lupin blanc, du Haricot, du Ricin, du Calycanthus floridus que l'on peut considérer comme dépourvus de structure réticulée à l'état quiescent; ce caractère d'un nucléoplasme homogène noté par différents auteurs s'ajoute au fait de la présence de chromocentres disposés à la périphérie des noyaux contre la membrane nucléaire. Cependant certains chromocentres sont situés dans l'espace compris entre la membrane et le nucléole, d'autres sont fixés sur le nucléole ou rattachés à lui (²); enfin le nombre des chromocentres est parfois très inférieur au chiffre diploïde et par exemple dans le Ricin il oscille autour de 9 (2, = 20). Nous trouvons également, dans le Haricot et dans le Lupin blanc des noyaux dépourvus, à certains stades, de chromocentres.

Il ne faudrait pas admettre, d'autre part, comme l'ont fait plusieurs

<sup>(1)</sup> OEsterr. Botan. Zeitschr., 81, 1932, p. 108.

<sup>(2)</sup> P. DANGEARD, Comptes rendus, 199, 1934, p. 1444.

auteurs, qu'il y a un lien nécessaire entre l'état homogène du noyau et la présence des euchromocentres (ou des prochromosomes): c'est ainsi que les noyaux d'Elodea canadensis, considérés comme homogènes par les cytologistes, n'appartiennent pas au type euchromocentrique, d'après les observations que nous avons faites récemment: les chromosomes s'y dégagent peu à peu dans un fond chromatique non structuré. Chez l'Oxalis stricta nous avons trouvé des noyaux parfaitement homogènes à certains stades et qui pourtant paraissent bien dénués de chromocentres. Il en est de même dans le Cyclanthera pedata: la méthode de Feulgen, dans cette plante, donne un résultat très remarquable, car elle colore les noyaux interphasiques d'une manière homogène en rouge vif, à l'exception des nucléoles, et sans y révéler de chromocentres. Le Cyclanthera a d'autre part de longs chromosomes, ce qui éloigne cette plante des Cucurbitacées dont le noyau a été décrit jusqu'à présent.

BOTANIQUE. — Sur la morphologie de la graine des Légumineuses dans ses rapports avec la systématique. Note de M. Albert Pitot, présentée par M. L. Blaringhem.

Les trois groupes Mimosacées, Papilionacées, Cæsalpiniacées, formant l'ensemble des Légumineuses, présentent deux formes de graines nettement différentes: anatropes chez les Cæsalpiniacées-Mimosacées, courbes ou semi-anatropes et possèdant une grande complexité chez les Papilionacées. Pour préciser la terminologie, je décrirai comme type la graine bien connue du Haricot (*Phaseolus vulgaris*).

La courbure extérieurement visible se retrouve dans l'embryon dont les cotylédons et la radicule, rabattue contre eux, sont arqués. La chalaze est située sur le bord ventral, à une certaine distance du pôle inférieur. Le tégument mince possède une région hilaire sensiblement médiane; c'est un hile agrandi, à structure compliquée, constitué par un épiderme double enserrant un îlot de trachéïdes (¹). Sous cette région hilaire la protéburance (²) forme une double verrue cornée; région hilaire et protubérance caractérisent par leur présence constante les Papilionacées gamostémones.

<sup>(1)</sup> A. PITOT, Bull. Soc. Bot., 77, 1930, p. 354.

<sup>(2)</sup> A. PITOT, Bull. Soc. Bot., 77, 1930, p. 289.

J'ai pu mettre en évidence, chez les Sophorées et les Podalyriées une série de formes de passage reliant la graine anatrope des Cæsalpiniacées à la graine campylotrope du type décrit ci-dessus.

Cæsalpinia sepiaria Roxb., Cæsalpiniacée. — Ce type de graine anatrope contient un embryon renversé, rectiligne dont la radicule prolonge l'axe des cotylédons. La chalaze est au pôle inférieur. Le tégument est très épais. Le hile très petit correspond au pôle supérieur de la graine et est constitué par une seule assise épidermique sans trachéïdes. La protubérance n'existe pas.

Ormosia Sumatrana Prain., Sophorée. — La graine montre un embryon rectiligne renversé, où la radicule est dans le prolongement de l'axe des cotylédons. La chalaze est au pôle inférieur comme dans toutes les Sophorées étudiées ici. Le tégument est épais. Le hile agrandi, placé au pôle supérieur, présente la constitution complexe de la région hilaire des Papilionacées que nous retrouvons désormais dans tous les termes de la série. La protubérance n'existe pas. La graine ne diffère de la précédente que par la transformation du hile en région hilaire.

Sophora tomentosa Linn., Sophorée. — Les cotylédons sont quelque peu arqués. La radicule courte s'incline légèrement sur le côté, le tégument est épais. La région hilaire située dans la moitié supérieure de la graine est rejetée quelque peu latéra-lement. La protubérance apparaît comme une ligne noire sous la région hilaire.

Sophora japonica Linn., Sophorée. — La radicule longue, rectiligne, fait avec l'axe des cotylédons à peine incurvés, un angle droit. Le tégument épais montre une région hilaire latérale placée dans la moitié supérieure de la graine. La protubérance forme, sous le hile, une mince arête s'élargissant et disparaissant avant d'arriver au pôle inférieur.

Anagyris fætida Linn., Podalyriée. — L'embryon possède une courbure assez accentuée. La radicule forte, dans le prolongement des cotylédons, courbe comme eux, dirige sa pointe vers le bas. Le tégument est épais. La région hilaire se rapproche de la région médiane de la graine. La protubérance, plus fortement marquée que dans les cas précédents, s'étend du hile à la chalaze qui remonte légèrement sur la région ventrale de la graine. La graine d'Anagyris, dernier terme de la série, s'apparente donc nettement par sa forme à la graine campylotrope, type des l'apilionacées.

En résumé, dans le passage de la forme anatrope à la forme campylotrope, le lien est réalisé tout d'abord par l'apparition sur la forme anatrope, de l'organisation hilaire propre aux Papilionacées (Ormosia), puis par la formation d'une protubérance de plus en plus nette en relation avec une courbure de plus en plus accentuée de la radicule et des cotylédons. Notons enfin la position privilégiée des Sophorées, auxquelles on n'a peut-être pas donné en systématique l'importance qu'elles devraient avoir. CHIMIE AGRICOLE. — Détermination des cendres dans les betteraves sucrières par la mesure des conductibilités électriques. Note de MM. Émile Saillard et Roger Saunier, présentée par M. Pierre Viala.

Nous avons indiqué (¹) l'appareil dont nous nous servons (loc. cit., p. 1335) et les résultats que nous avons obtenus, soit avec des cossettes de betteraves séchées (p. 1335), soit avec des mélasses de betteraves (p. 2026).

Nous avons poursuivi nos essais en partant de betteraves fraîches. Les jus à étudier ont été préparés de la façon suivante : 32<sup>s</sup>,6 (double du poids normal français) de ràpure fine ont été pesés dans une capsule Sachs-Le Docte et additionnés de 200°m³ d'eau distillée ou de 199°m³ d'eau distillée et 1°m³ d'acide acétique. Après 1/2 heure de digestion à 80-85°, les capsules étant fermées par un couvercle étanche, et après refroidissement à 20°, les jus ont été filtrés sur du coton de verre (puis sur du papier, en cas de digestion acétique). Le dosage des cendres des jus de digestion a été fait en présence d'acide sulfurique, comme cela se fait en industrie sucrière.

Nous avons préparé des jus plus dilués en partant respectivement de 75 cm³, 50 cm³, 20 cm³, 10 cm³, 5 cm³, etc., de jus de digestion qui ont été amenés à 100 cm³ avec de l'eau distillée. Nous avons déterminé les résistances électriques de chacun de ces jus dilués.

Comme avec les jus de cossettes séchées (p. 1337) les résistances en ohms croissent moins vite que ne diminue les teneurs des cendres pour 100 cm³ de jus étudié. Les résultats ont été portés sur un graphique, les cendres venant sur l'axe des abscisses, et les résistances sur l'axe des ordonnées.

Digestion sans ucide acétique. — Le produit de la teneur en cendres (C) par la résistance (R) va en diminuant à mesure que la teneur en cendres diminue. Il y a une partie de la courbe pour laquelle le produit de la résistance par la teneur en cendres présente moins de variations, c'est-à-dire une partie de la courbe qui se rapproche d'un arc d'hyperbole équilatère.

Cependant, le produit CR présente des différences parfois trop marquées quand on passe d'un jus à l'autre, ce qui fait que les moyennes masquent parfois la loi générale, sur cette partie de la courbe. Pour ce cas, nous avons dressé la table ci-après.

Digestion avec acide acétique. — Si l'on porte de la même façon sur un graphique les résultats obtenus avec les jus de digestion acétique, le pro-

<sup>(1)</sup> Voir Comptes rendus, 196, 1933, p. 1335 et 2026.

duit RC est plus faible qu'avec la digestion sans acide acétique et présente des variations relativement très faibles. La partie de la courbe qui se rapproche d'un arc d'hyperbole équilatère est plus nette et plus étendue.

Dans les deux cas, c'est sur la solution contenant 10 à 20<sup>mg</sup> de cendres par 100<sup>cm²</sup> que le produit des cendres par les résistances est moins sujet à variations, surtout quand il s'agit de jus obtenus par digestion acétique.

Nous faisons remarquer qu'on obtient des courbes de même allure générale en opérant sur des mélasses amenées à différentes concentrations; seulement, avec les mélasses, la partie de la courbe qui se rapproche d'un arc d'hyperbole équilatère correspond à une teneur en cendres plus élevée: 50 à 100<sup>mg</sup> de cendres pour 100<sup>cm²</sup> de jus étudié.

Les résultats obtenus sur les betteraves françaises de 1934 nous ont conduit aux méthodes suivantes pour la détermination des cendres sulfatées de la betterave.

Première méthode. — Digestion sans acide acétique. Prendre 20<sup>em²</sup> du jus de digestion, les amener à 100<sup>em²</sup> et déterminer la résistance électrique de ce jus dilué.

Pour passer aux cendres pour 100 de betteraves, employer la table suivante:

$C_{sp} \times 10^6$ .	Résistance en ohms du jus étudié R.	Cendres pour 100 <sup>cm³</sup> en mg de jus étudié C.	$egin{array}{c}  ext{Produit} \  ext{C} imes  ext{R.} \end{array}$	Cendres - pour 100 <sup>g</sup> de betteraves.
134	1366	11,53	15,76	0,408
145	1266	12,28	15,54	0,435
149	1232	12,55	15,46	0,444
183	1003	14,7	14,74	. 0,520
191	960	15,26	14,64	- 0,540
209	878	16,48	14,46	o,583
212	865	16,58	14,34	0,587
227	807	17,7	14,28	0,626
242	758	18,8	14,25	0,665

Dans cette table,  $C_{sp}$  représente la conductibilité spécifique du jus étudié (20 cm² du jus de digestion amenés à 100 cm²).

Deuxième méthode. — Digestion avec acide acétique : prendre 20<sup>cm²</sup> du jus de digestion, les amener à 100<sup>cm²</sup> et déterminer la résistance électrique de ce jus dilué. Cette méthode est à préférer à la première.

Dans ce cas, le produit moyen de la résistance par la teneur en cendres a été trouvé égal à 11,2 (dans ce produit moyen entrent les chiffres extrêmes 10,75 et 11,7).

Comme la prise d'essai de râpure (32<sup>gr</sup>,6) contient 28<sup>cm</sup>,5 de jus, on peut passer de la teneur en cendres (C) du jus étudié à la teneur en cendres pour 100 de betteraves (M) en employant la formule suivante

$$M = \frac{C \times 228, 5 \times 100}{20 \times 32, 6};$$

d'où  $M = C \times 35$ , o4 en milligrammes pour 100<sup>gr</sup> de betterave.

Nous contrôlerons encore ces méthodes sur les betteraves de l'année 1935.

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — Action de l'eau à basse tension superficielle sur le plumage des oiseaux aquatiques. Note de M. P. Portier et M<sup>110</sup> A. Raffy, présentée par M. Charles Richet.

Nous avons montré (¹) que le plumage des oiseaux enduit de corps gras ou d'hydrocarbures ne possédait plus ses remarquables qualités isolantes. Dans ces conditions les Palmipèdes en contact avec l'eau perdent des quantités de chaleur importantes, leur température baisse rapidement et ces oiseaux succombent avec une hypothermie marquée.

On sait d'autre part qu'une masse d'air abondante est emprisonnée entre les plumes, notamment dans l'épais plastron ventral qui entre en contact avec l'eau lorsque le palmipède se livre à la natation.

Il semble très vraisemblable que cet air inclus constitue un appareil isolant d'une grande efficacité qui permet à l'oiseau de conserver sa température élevée même dans un milieu très froid.

Nous avons cherché à vérisier cette conception en chassant cette masse d'air adhérente aux plumes. Des expériences déjà anciennes nous avaient appris qu'un grand nombre d'insectes aquatiques (Notonectes, Coryzes, Hydrophiles, etc.) possédaient aussi une couche d'air adhérente à certaines régions de leurs téguments qui, de ce fait, apparaissent brillantes sous l'eau. Or, si on plonge ces insectes dans de l'eau dont on a abaissé la tension superficielle, cette eau envahit aussitôt les régions hydrofuges brillantes, l'air adhérent chassé se dégage dans l'eau.

Nous avons réalisé de semblables expériences sur le Canard. On sait que ce palmipède, au retour d'une plongée, sort de l'eau sans que son plumage soit mouillé et sans que son poids ait varié.

Mais, si à l'eau ordinaire, on substitue de l'eau dont on a abaissé la ten-

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 198, 1934, p. 851.

sion superficielle, on constate que l'eau envahit le plumage, chasse l'air inclus, et l'oiseau sort de l'eau ruisselant et ayant sensiblement augmenté de poids; de plus sa température a baissé d'une manière notable au contact de l'eau froide.

Voici le résumé d'une expérience:

Canard de îks,655. Température 42°,2. Bain d'eau refroidie à + 5° par de la glace. On abaisse la tension superficielle au moyen de bile de bœuf.

Maintenu une demi-heure dans cette eau le Canard sort ruisselant et en proie à un tremblement très marqué. Il pèse 1<sup>kg</sup>,940. Il a donc gagné 285<sup>g</sup>. Sa température est de 35°,5; elle a donc baissé de 6,7 degrés.

Le Canard séché et réchaussé se retablit.

L'expérience vérifie donc la conception exposée,

Remarquons enfin que l'immersion dans un liquide à basse tension superficielle permet de supprimer physicologiquement l'écran antidéperditeur de chaleur constitué par les plumes. Le procédé permet d'étudier le métabolisme de l'oiseau dans des conditions qui ne pouvaient être réalisées jusqu'ici qu'en plumant totalement ou partiellement l'oiseau.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — Vessie natatoire et canal pneumatique.

Note de M. ÉTIENNE RABAUD et de Mue Marie-Louise Verrier.

M. Joseph Meierhans (¹) conteste les conclusions tirées de nos expériences sur le canal pneumatique et la vessie natatoire des Poissons physostomes, mais, la façon dont il présente les faits nous laisse craindre qu'il n'ait pris qu'une connaissance surperficielle de nos Mémoires et n'ait luimême expérimenté d'une manière insuffisante. Il est entendu, et on le constate sans difficulté, que tout Poisson physostome, soumis à une décompression progressive, rejette des bulles de gaz par la bouche et tombe lourdement au fond, au retour de la pression normale. Le désaccord porte sur l'origine des gaz qui s'échappent. Pour Moreau, suivi par Guyénot et son élève Meierhans, ce gaz provient exclusivement de la vessie natatoire par la voie du canal pneumatique, qui jouerait le rôle de soupape de sûreté.

Ayant constaté, à de multiples reprises (2), qu'après ligature du canal,

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 200, 1935, p. 582.

<sup>(2)</sup> E. Rabaud et M. L. Verrier, Comptes rendus, 195, 1932, p. 906; Bull. Biolog. France Belgique, 68, 1934, p. 188; Bull. station biol. d'Arcachon, 29, 1932, p. 1-6.

ou en son absence, les Poissons rejettent encore des bulles de gaz, sous l'effet de la décompression, qu'ils tombent lourdement au fond au retour de la pression normale, nous avons été amenés à penser que ces gaz ne pouvaient provenir de la vessie natatoire seule. Pour élucider la question, nous avons institué une expérience qui ne paraît pas avoir attiré l'attention de M. Meierhans. L'expérience consiste à extérioriser la poche postérieure de la vessie, afin de suivre, de visu, les effets de la décompression. Les résultats se résument dans l'exemple suivant : une Tanche, à vessie extériorisée et rendue physocliste, commence a rejeter des bulles de gaz par la bouche et la fente des opercules, pour une pression de 558mm, alors qu'une Tanche à canal pneumatique intact et à vessie également extériorisée, présente le même phénomène pour une pression de 561mm. La pression continuant à diminuer, la partie extériorisée de la vessie diminue sensiblement de volume dans les deux cas, et, au retour de la pression normale, les deux Tanches tombent lourdement sur le fond, la vessie à peu près vide de gaz (parois plissées). Ces deux vessies reprennent leur volume normal au bout de 48 heures environ, que le canal pneumatique soit intact ou ligaturé.

De ces faits, nous concluons, très légitimement, que le canal pneumatique joue un rôle pratiquement négligeable, sans nier toutefois sa perméabilité, comme le laisse entendre M. Meierhans. Seulement, puisque le gaz diffuse à travers les parois de la vessie, à mesure qu'il se dilate, il n'aboutit pas à acquérir une pression suffisante pour vaincre la résistance du canal : en cela, nous nous croyons en accord avec Guyénot, qui a mesuré la pression nécessaire pour vaincre cette résistance, décrivant, en outre, un sphincter dont nous n'avons retrouvé aucune trace. L'évacuation de la majeure partie des gaz s'effectue donc pas une autre voie.

Nous avons obtenu des résultats entièrement comparables avec une cinquantaine de Poissons physoclistes (Perche, Sargues, Pagels, Gobius, Hippocampes).

Aussi ne parvenons-nous pas à comprendre les résultats négatifs des expériences de M. Meierhans. D'ailleurs il expose ces résultats sans précision véritable. Tandis qu'il s'attarde sur les effets, que nul ne conteste, produits par la décompression de deux espèces de physostomes, il rapporte très brièvement les essais pratiqués sur une seule espèce, après ligature du canal pneumatique; encore n'indique-t-il ni le nombre des individus opérés, ni davantage, constatation capitale, l'état de la vessie à la fin de l'expérience. Tous les détails manquent, qui auraient conduit à une autre

interprétation. Nous avons, notamment, insisté sur l'importance des différences individuelles et spécifiques. L'expérience cruciale de la vessie extériorisée, l'étude comparative de nombreux Poissons, physoclistes ou physostomes à canal ligaturé, donnant des résultats concordants auraient pu laisser à M. Meierhans quelques doutes sur ses propres résultats.

La même Note, du reste, renferme des affirmations qui s'accordent mal avec les données les plus élémentaires de l'anatomie des Poissons. Chez les Physoclistes, lisons-nous, une forte décompression entraîne une énorme dilatation de la vessie; celle-ci, repoussant devant elle le pharynx évaginé, fait alors saillie par la bouche. Quiconque a examiné la cavité pharyngienne d'un Poisson se rend compte de l'impossibilité d'un pareil mécanisme; le pharynx est indéformable; c'est l'estomac qui fait saillie et non pas la vessie. Celle-ci, fortement attachée aux parois, se déchire sous l'effort de traction de ces parois, comme nous l'avons indiqué (¹). Et si le même mécanisme ne se retrouve pas chez les Cyprins, à vessie libre, c'est surtout à cause de l'absence d'estomac chez eux.

En présence de ces résultats soigneusement contrôlés, nous ne doutons pas que, mieux informé par quelques études anatomiques, par des expériences variées et multipliées, M. Meierhans ne se rallie un jour à nos conclusions.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Présence de la pyrryl-a-methyl-cétone dans la valériane officinale stabilisée. Note de M. Emil Cionga, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Nos recherches ont porté sur des résidus industriels obtenus à partir de rhizomes et racines frais de valériane stabilisés par l'alcool; la colature obtenue après distillation de l'alcool fut lavée à l'éther; l'éther laissa un résidu acide, à odeur d'acide valérianique, qui constitua notre matière première.

Ce résidu est neutralisé par une solution aqueuse à 25 pour 100 de carbonate neutre de sodium cristallisé. Les produits non combinés sont extraits par l'éther, la solution des sels sodiques est mise à part. Les liqueurs éthérées abandonnent par évaporation une masse brune, semi liquide qu'on saponifie au moyen d'une solution alcoolique de potasse à

<sup>(1)</sup> Et. RABAUD et M.-L. VERRIER, Bull. Soc. Zool., 57, 1932, p. 297.

10 pour 100. La solution obtenue est concentrée, reprise par l'eau et épuisée à l'éther; de l'extrait éthéré nous avons pu isoler le produit qui fait l'objet de cette Note.

2770<sup>g</sup> de résidu industriel ont fourni, après neutralisation, 357<sup>g</sup> de produits solubles dans l'éther. 251<sup>g</sup> de la fraction précédente ont conduit, après 5 heures de saponification à 107<sup>g</sup> d'extrait éthéré. La distillation de cet extrait donne, entre autres produits, 10 pour 100 environ d'un liquide bouillant entre 60° et 125° sous 0<sup>mm</sup>,75 dont on a séparé après rectification 16 pour 100 environ d'un liquide très légèrement coloré en jaune (Eb. 0<sup>mm</sup>,65: 68-73°); après un séjour de 12 heures à la glacière ce liquide se prend en masse. Les cristaux essorés (0<sup>g</sup>,20) sont purifiés par cristallisation fractionnée dans l'éther de pétrole bouillant. On obtient finalement des aiguilles blanches, soyeuses, fusibles à 90°, solubles dans l'eau et les solvants organiques usuels.

Nous avons identifié ces cristaux avec la pyrryl- $\alpha$ -méthyl-cétone,  $C^6H^7ON$ .

Analyse. — C pour 100, 65,74; H pour 100, 6,49; N pour 100, 12,98. Calculé pour C<sup>6</sup> H<sup>7</sup>ON: C pour 100, 66,02; H pour 100, 6,46; N pour 100, 12,83.

Identification. — On connaît plusieurs dérivés de la pyrryl-α-méthyl-cétone synthétique; le tableau suivant permet de comparer les points de fusion du produit de synthèse et du produit retiré de la valériane ainsi que ceux de leurs dérivés :

			Produit de synthèse (1).			
Pyrryl-α-n	néthyl-céi	tone	 900		900	
Oxime			 145-146°		. 144-1450	(*)
Phénylhyd	lrazone		 146°	. **	143-1440	(*)
Dérivé fur	acrylique	• • • • • • •	 134-135°		_134-135°	(*)

(\*) Fusion instantanée au bloc de Maquenne.

Waliszewsky (2) avait signalé dans la racine de valériane la présence de deux alcaloïdes sans décrire d'autres propriétés que leur solubilité dans l'éther et auxquels il avait donné le nom de *Chatinine* et de *Valérine*. Chevalier (3) isola un alcaloïde volatil très altérable dont il ne fit que l'étude pharmacodynamique.

<sup>(1)</sup> D'après H. Fischer et H. Onth, Die Chemie des Pyrrols, Leipzig, 1, 1934, p. 183-184.

<sup>(2)</sup> Union pharm. 32, 1891, p. 109-110.

<sup>(3)</sup> Bull. Soc. Thérap., 153, 1907, p. 815; Comptes rendus, 144, 1907, p. 154-157.

Goris et Vischniac (1) ont confirmé la présence des deux alcaloïdes de Waliszewsky et ont préparé le chlorhydrate (PF. 115°) et le picrate de chatinine (PF. 97-98°). Enfin récemment Tschitschibabine et Oparina (2) ont extrait une base liquide volatile de formule C10 H15 N à odeur rappelant les homologues de la pyridine. Parmi ces produits, seule la base volatile isolée par Chevalier nous semble s'identifier avec la pyrryl-α-méthylcétone; en effet, les propriétés pharmacodynamiques décrites par Chevalier présentent une analogie frappante avec celles qu'indiqua par la suite Rabbeno (3) pour la pyrryl-a-méthyl-cétone de synthèse; une solution de pyrryl-α-méthyl-cétone, introduite dans le sac lymphatique dorsal de la grenouille, détermine à dosc forte la suppression de l'excitabilité spontanée et du réflexe, suivie de la mort par paralysie progressive du cœur; à dose faible, la pyrryl-α-méthyl-cétone ajoutée au liquide de perfusion du cœur assure une survie, par exaltation du système nerveux central; enfin, l'action anesthésique locale, comparée à celle du chlorhydrate de cocaïne, lui est inférieure dans le rapport de 0,04 à 1.

On peut donc considérer la pyrryl-\(\alpha\)-méthyl-cétone (III) comme un principe actif de la valériane. Isolée pour la première fois du règne végétal, elle prend place dans une série qui comprend déjà la N-méthyl-pyrroline (I), la N-méthyl-pyrrolidine (II) et les hygrines (IV).

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 172, 1921, p. 1059-1061.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus Ac. Sc. U. R. S. S., 1, 1934, p. 119-122 (in Chem. Abstracts, 28, 1934, p. 2715).

<sup>(3)</sup> Archives Internat. Pharmacodyn. et Thérapie, 35, 1929, p. 377-423; 36, 1930. p. 172-204; 39, 1930, p. 19-36.

PARASITOLOGIE. — Paludisme aviaire: Plasmodium gallinaceum n. sp. de la poule domestique. Note de M. Émile Brumpt, présentée par M. L. Lapicque.

La découverte d'un certain nombre d'hématozoaires dans le sang des oiseaux du domaine universitaire de Richelieu, où j'ai pu organiser, une station de parasitologie expérimentale, m'a engagé à entreprendre diverses études pour l'identification des parasites du paludisme aviaire qui comprennent au moins douze espèces de *Plasmodium*.

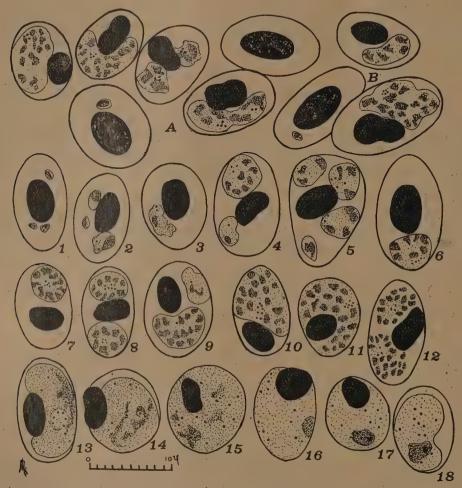
L'importance pratique de ces *Plasmodium* des oiseaux est très grande pour l'étude du traitement du paludisme humain. C'est en effet, en étudiant, depuis 1926, l'action des médicaments sur les parasites des oiseaux que de nombreux produits synthétiques (plasmoquine, atébrine, etc.) succédanés de la quinine, ont put être utilisés en pathologie humaine (Roehl, 1926; Collier et Kraus, 1929; Fourneau, M. et M<sup>me</sup> Trefouel, Stephanopoulo, Benoit, Y. de Lestrange, Melville, 1930; Kikuth, 1932, etc.).

Toutes les études thérapeutiques ont été effectuées jusqu'à ce jour en utilisant surtout les canaris et les calfats (Padda oryzivora). Ces petits passereaux sont extrêmement utiles, mais il serait encore plus précieux de pouvoir traiter de grands oiseaux domestiques infectés par des Plasmodium, c'est pourquoi je crois bon de signaler l'existence, en Asie, chez la poule domestique, d'un Plasmodium pathogène pour cet animal auquel je donnerai le nom de Pl. gallinaceum n. sp.

Ce parasite semble avoir été vu pour la première fois par Prowazek (1912). qui, en trois lignes, signale chez la poule domestique de Deli (Sumatra), un *Plasmodium* qui peut parfois donner naissance à plus de 24 mérozoites. Depuis cette époque, la seule référence originale que nous possédions est celle de Crawford (1933) qui, dans le rapport annuel du chef du service vétérinaire de Ceylan, signale que le *Plasmodium relictum* (= præcox), trouvé dans le sang de nombreuses poules importées, a parfois déterminé leur mort.

En décembre 1910, un de nos anciens élèves de l'Institut de Médecine coloniale (promotion 1908), le D<sup>r</sup> Broussais, découvrait à Nhatrang (Indo-Chine) un *Plasmodium* de la poule et réussissait à l'inoculer à d'autres oiseaux de la même espèce. De passage à Paris, il offrit un très beau frottis

d'une infection expérimentale qui fut déposé dans les collections du laboratoire de Parasitologie. C'est ce frottis unique qui me permet, aujourd'hui,



Plasmodium gallinaceum n. sp. — A et B, groupe d'hématies montrant les altérations chromatiques des noyaux des hématies infectées. De 1 à 12, infections simples ou multiples des hématies par des trophozoïtes et des schizontes à divers stades d'évolution; en 10, 11, 12, les mérozoïtes sont formés; 13, 14, 15, gamètes mâles; 16, 17, 18, gamètes femelles; 18, gamète femelle dans une hématie anucléée.

de décrire ce nouveau parasite, qui doit être d'ailleurs très rare en Indo-Chine, puisqu'il n'a été observé ni par Mathis et Leger (1918) qui ont examiné à Hanoï plus de 183 poules, ni par R. Sauvel, vétérinaire qui a bien voulu examiner sur ma demande environ 150 poules, à Nhatrang, en 1929.

La figure ci-dessus donne une idée précise de ce nouveau Plasmodium

dont l'échelle permet d'évaluer les dimensions aux divers stades de son évolution. Les grains de pigment assez grossiers sont en nombre variable suivant le volume des parasites. Le nombre des mérozoïtes varie suivant la taille des schizontes, il peut osciller entre 8 et 30, peut-être même 32. Les formes sexuées se distinguent des schizontes par la coloration bleue nette des éléments femelles et la coloration rose des éléments mâles ainsi que par la dissémination des grains de pigment dans tout leur cytoplasme. Les hématies parasitées se colorent mal et leur noyau toujours déplacé est compact au lieu de présenter des taches de chromatine comme les noyaux des hématies normales. Parfois, mais assez rarement (fig. 18), le noyau a été éliminé du globule rouge.

Identification. — Aucune expérience de transmission n'a été faite avec ce Plasmodium à d'autres espèces animales que la poule. Par contre, la non réceptivité de cet oiseau vis-à-vis de plusieurs Plasmodium aviaires permet d'affirmer l'individualité du Plasmodium gallinaceum. En effet, R. Manwell (1933), inoculant la poule avec les Plasmodium: relictum, cathemerium, circumflexum, rouxi et elongatum, a observé une survie de quelques jours seulement des trois premières espèces chez cet animal. D'autre part Schurmann (1929) n'a pu transmettre à la poule, ni un Plasmodium d'une alouette de Java (Mirafra javanica), ni un autre d'un passereau (Ploceus manjar). Enfin, c'est sans succès que j'ai inoculé quatre poulets de 4 mois environ avec une souche allemande de Plasmodium relictum venant du laboratoire de Fourneau ainsi qu'un Plasmodium que j'ai isolé de la perdrix grise (Perdix cinerea) et que j'ai pu transmettre au canari.

MICROBIOLOGIE. — Sur l'ultravirus de la lèpre murine. Note de M<sup>no</sup> Nine Choucroun et M. Maurice Peltier, présentée par M. F. Mesnil.

En s'inspirant des travaux faits sur l'ultra-virus tuberculeux et des résultats obtenus chez le cobaye par l'inoculation de filtrats de bacilles de Koch, Markianos (1), en 1929, parvint à transmettre la lèpre murine au rat blanc à partir de filtrats de bacilles de Stéfansky injectés sous la peau de la région inguinale. Au bout de 4 à 5 mois, il observait une hypertrophie des

<sup>(1)</sup> Bull. Soc. Path. Exot., 22, 1929, p. 410, 537, 758, 896.

ganglions correspondants et la ponction de ces organes permettait de déceler la présence de bacilles acido-résistants.

Markianos avait alors conclu à l'existence d'un ultravirus de la lèpre murine.

Cette conception, comme celle de l'ultra-virus tuberculeux, reposait essentiellement sur l'hypothèse que les filtres employés arrêtent nécessairement tous les hacilles d'une émulsion et ne laissent passer que les éléments ultra-microscopiques.

Or des bacilles tuberculeux ont pu être mis en évidence dans les filtrats, soit par centrifugation rapide (¹), soit plus récemment par électrophorèse, qui permet un rassemblement des particules chargées sur le trajet de l'électrode qui les attire. C'est ainsi que Plotz (²) a pu, avec l'aide de l'un de nous, montrer nettement la préexistence, dans les filtrats pathogènes pour le cobaye, de bacilles acido-résistants typiques.

Nous nous sommes alors demandé si les filtrats de la lèpre murine ne contenaient pas, eux aussi, des bacilles et nous avons cherché à les concentrer par électrophorèse.

Des produits de broyage de ganglions ou d'organes de rats lépreux ont été préparés. Nous les avons soumis, après addition d'eau distillée, à une centrifugation de 3 minutes pour sédimentation des plus gros fragments tissulaires. Après décantation, le liquide surnageant était centrifugé à 9000 tours par minute pendant trois quarts d'heure. Le culot obtenu, finement broyé dans un ballon à billes de verre, était repris dans 200 à 300 cm² d'eau distillée de façon à obtenir un degré photométrique de 30 à 40 dans l'appareil de Vernes. On ajoutait alors dans le milieu une émulsion de virus Danysz, provenant d'une culture de 24 heures sur gélose, pour s'assurer de l'étanchéité de la bougie.

Nous avons toujours utilisé des bougies Chamberland neuves L2 et L3. La filtration n'a jamais duré plus de 20 minutes sous une dépression de 20 de mercure.

Chaque filtrat était ensemencé en bouillons, et tous les tubes d'épreuve sont restés stériles. De plus, on inoculait ces filtrats à des rats blancs afin de contrôler leur action pathogène.

Les expériences ont été faites avec l'appareil décrit par l'un de nous (3).

<sup>(1)</sup> MARTOATMADJO, Thèse, Leiden, 1931. WALTER et SWEENEY, Journ. Infect. Diseases, 54, 1934, p. 182.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 199, 1934, p. 387.

<sup>(3)</sup> N. CHOUCROUN, Comptes rendus, 196, 1933, p. 777.

Chaque essai a porté sur 30<sup>cm³</sup> de filtrat soumis à un champ de 40 volts/cm pendant une heure et demie. L'appareil était plongé dans de l'eau glacée et la température du liquide soumis à l'électrophorèse n'a jamais dépassé 15°. Après le passage du courant, on prélevait à l'anode et à la cathode 1<sup>cm³</sup> de liquide qu'on étalait et desséchait sur des lames neuves. On recherchait alors la présence de bacilles acido-résistants.

Sur 6 filtrats ainsi traités, 4 ont donné un résultat positif à l'anode. Les bacilles sont toujours en petit nombre et il faut chercher parfois pendant plusieurs heures pour en trouver seulement quelques-uns. Cependant, nous avons pu en compter 50 sur une lame et 20 sur une autre.

Le passage des bacilles à travers le filtre semble bien lié à la nature de l'émulsion. Dans trois de nos expériences, l'émulsion étudiée a été partagée en deux parties filtrées à travers des bougies différentes. Les résultats obtenus avec les filtrats de même provenance ont toujours été comparables : tous deux négatifs dans un cas, tous deux très positifs dans un autre cas, l'un négatif et l'autre faiblement positif dans le troisième cas.

Ces résultats nous permettent d'affirmer que certains bacilles de Stefansky passent à travers des bougies Chamberland L2 et L3.

Les bacilles trouvés dans nos filtrats nous paraissent expliquer les lésions produites sur le rat blanc par l'ultravirus lépreux de Markianos.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — L'ultraviolet facteur de révélation de l'avitaminose A. Note de MM. G. Mouriquand, J. Rollet et M. Courbières, présentée par M. Charles Richet.

Nous avons antérieurement montré qu'il était possible de diagnostiquer, grace au biomicroscope avec éclairage à fuite de Gullstrand, les lésions oculaires de l'avitamose A expérimentale, bien avant l'apparition des signes classiques de la xérophtalmie.

Chez le rat soumis au régime carencé en vitamine A, ces signes oculaires classiques apparaissent vers le 43° ou 48° jour; le biomicroscope permet d'affirmer le début de la lésion oculaire vers le 30° ou 35° jour.

Nous nous sommes démandé si avant même que s'installent ces signes biomicroscopiques, le terrain oculaire n'était pas déséquilibré par l'avitaminose, déséquilibre pouvant se manifester par des réactions de défense affaiblie vis-à-vis de certains agents pathogènes.

Les scarifications de la cornée ne nous ayant pas paru convenir (car elles sont causes d'infection), nous avons comparé les réactions de défense cornéennes vis-à-vis de mêmes doses d'ultraviolet chez des animaux de même âge (et de même portée) soumis ou non à la carence en vitamine A.

La légère brûlure oculaire provoquée par l'ultraviolet (¹) chez le rat à régime équilibré (dont l'évolution est suivie au biomicroscope) guérit spontanément en 3 ou 4 jours. (Au 2° jour : trouble grisâtre des plans superficiels, buée épithéliale, exulcération localisée à la partie supérieure de la cornée avec cedème des plans profonds.)

Chez l'animal carencé les résultats sont différents suivant le moment de l'irradiation oculaire.

Au 14° jour de la mise au régime carencé la cicatrisation se fait rapidement comme chez l'animal normal. Il en est de même au 19° jour.

Par contre dès le 24° jour (6 à 10 jours avant l'installation de lésions oculaires biomicroscopiques) l'évolution de la brûlure superficielle par U. V. est différente. Au 2° jour elle est beaucoup plus marquée que chez l'animal non carencé (cornée complètement opaque; large ulcère tendant à la perforation; exsudats dans la chambre antérieure). Puis ces lésions s'améliorent plus ou moins mais elles ne guérissent jamais et des lésions de xérose typiques, plus accentuées que normalement et d'apparition plus précoce, ne tardent pas à se superposer à ces lésions de brûlure.

Par ailleurs, dans la plupart des cas, l'œil non irradié présente, quelques jours après l'irradiation de l'autre œil, des lésions biomicroscopiques précoces, encore absente, à ce moment chez les carencés non irradiés.

En somme avant même l'apparition des signes biomicroscopiques spontanés, observés vers le 32° jour de l'avitaminose A, existe une période de dystrophie inapparente de l'œil que révèle nettement de l'U.V., à partir du 24° jour environ.

L'U. V. précipite non seulement l'apparition des troubles de l'œil irradié, mais (probablement par sympathie) déclenche l'apparition prématurée de lésions biomicroscopiques sur l'œil protégé.

<sup>(1)</sup> Chez tous nos animaux on pratique l'irradiation avec une lampe à vapeur de mercure Gallois, type X, placée à 60<sup>cm</sup> de l'œil de l'animal. La durée de l'irradiation est de 6 minutes.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — Action de l'injection sous-cutanée d'eau contre des doses mortelles de venin de serpents. Note (†) de M. ÉTIENNE SERGENT, présentée par M. F. Mesnil

Lorsqu'on immunise des animaux contre le venin de serpents, les anticorps dont on provoque la formation sont spécifiques, ou tout au moins génériques. C'est pour cette raison que, dans la pratique, on prépare un sérum contre le venin des vipères d'Europe (sérum ER), un sérum contre le venin des vipères de l'Afrique du Nord (sérum AN), etc.

Nous avons constaté que, par un mécanisme tout différent de celui des sérums spécifiques, une simple injection d'eau dite physiologique exerce une action empêchante marquée sur les effets de ces venins.

Les expériences ont été faites avec du venin de vipères à cornes (Cerastes cornutus L. et Cerastes cornutus var. mutila Nob.) de l'Afrique du Nord, conservé desséché, redissous au moment de l'emploi et injecté sous la peau à des souris blanches, toutes du même élevage.

La dose minima mortelle pour une souris de 20s est de 0s,00016 de venin sec, dissous dans 5 gouttes d'eau physiologique (à 9s de NaCl par litre).

On injecte sous la peau de 577 souris plusieurs doses mortelles de venin de vipères à cornes. On partage les souris en quatre lots, dont l'un sert de témoin et les trois autres sont traités.

Les 174 souris du lot témoin meurent toutes dans un délai moyen de 2 heures.

Pour les souris des trois autres lots, nous disons que la mort est retardée quand elle survient avec un retard de quelques heures ou de quelques jours sur la mort des témoins. Nous disons qu'il y a survie quand les souris sont parfaitement bien portantes plus de 8 jours après l'injection de venin.

Les trois lots traités (2) reçoivent, dans les minutes qui suivent l'injection de venin, et en un point différent du corps de la souris:

le deuxième lot, 10 gouttes de sérum AN (3);

le troisième lot, 10 gouttes de sérum ER; le quatrième lot, 10 gouttes d'eau physiologique.

(1) Séance du 18 février 1935.

<sup>(2)</sup> On a vérifié, au préalable, qu'une souris de 20<sup>8</sup> peut supporter l'injection souscutanée de 40 gouttes d'eau physiologique.

<sup>(3)</sup> La dose de 10 gouttes de sérum AN est la dose optima. Elle agit mieux qu'une dose de 5 gouttes ou qu'une dose de 30 gouttes.

Le tableau suivant montre les résultats :

	Survie.	Mort retardée.	Mort.
Sérum AN (151 souris)	39 %	56 %	5 %/0
Sérum ER (101 souris)	34	56	10
Eau (151 souris)	16	67	16
Témoins (174 souris)	0	0	100

Il semble bien que l'eau agit en diluant simplement le venin avant qu'il ait eu le temps d'imprégner les cellules de l'organisme. Des injections d'eau distillée agissent comme celles d'eau salée à 9 pour 1000. Les solutions salées hypertoniques agissent moins bien. Du sérum normal de cheval n'agit pas mieux que l'eau physiologique.

Dans des expériences sur le venin des scorpions, on a observé la même

action empêchante de l'eau contre les effets du venin.

En résumé, à ne considérer que les résultats quoad vitam, dans les conditions très sévères de l'expérience (injection de plusieurs doses mortelles), le sérum spécifique a sauvé 12 sujets sur 30, un sérum actif contre le venin d'autres vipères a sauvé 10 sujets sur 30, et l'eau physiologique a sauvé 5 sujets sur 30.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — De la cuti-vaccination des souris contre le sarcome. Note de MM. Alexandre Besredka et Ludwik Gross, présentée par M. F. Mesnil.

Dans une Note (¹) consacrée au rôle de la porte d'entrée dans l'évolution du sarcome de la souris, nous avons montré que cette tumeur se comporte différemment suivant qu'elle est inoculée sous la peau ou dans la peau; tandis que l'inoculation sous-cutanée est suivie de l'apparition d'une tumeur à marche progressive, toujours mortelle, l'inoculation intracutanée évolue le plus souvent vers la guérison si la dose inoculée n'est pas massive. Dans ce dernier cas, on voit apparaître un nodule sarcomateux, enclavé dans la peau; ce nodule augmente de volume jusqu'à atteindre les dimensions d'un

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 200, 1935, p. 175.

pois ou d'un grain de café, puis il subit une régression et se recouvre d'une croûte qui finit par s'éliminer (1).

Fait remarquable, ces souris, dès qu'elles sont guéries de leur tumeur intracutanée, ne sont plus capables de contracter le sarcome; dans le cas où la réinoculation est faite dans la peau, celle-ci diffère à peine de la peau d'un animal ayant reçu une émulsion de tissu normal; dans le cas où la réinoculation est faite sous la peau, l'animal conserve son aspect habituel et le palper ne révèle rien d'anormal. En d'autres termes, les souris ayant réagi à l'injection intracutanée d'émulsion sarcomateuse par un nodule caractéristique, ayant disparu dans la suite, deviennent réfractaires à la réinoculation de sarcome.

Nous n'avons observé un état réfractaire semblable ni à la suite de l'injection d'organes (foie, rate, sang, poumons, cerveau, reins) de souris neuves, ni à la suite de l'injection de tissu sarcomateux inactivé par la chaleur, les antiseptiques, l'agitation prolongée, ni à la suite de l'injection antérieure d'une émulsion trop peu chargée, restée de ce fait négative. On ne saurait donc invoquer ici l'hypothèse de panimmunité ou d'immunité athreptique, au sens d'Ehrlich.

La protection consécutive à la cuti-vaccination est-elle définitive? un recul suffisant de temps nous manque pour l'affirmer. Nous inclinons à croire, jusqu'à preuve du contraire, que nous sommes en présence d'une immunité spécifique, pareille à celle que l'un de nous (²) a décrite chez le cobaye à la suite de la cuti-vaccination contre le charbon.

Voici, pour fixer les idées, deux de nos expériences :

1° Quatre souris sont inoculées dans la peau, la première fois le 4 janvier. Les tumeurs apparaissent le 12 janvier. Celles-ci ayant complètement disparu le 2 février, on procède à une deuxième inoculation dans la peau; le résultat est négatif. Le 13 février, on procède à une troisième inoculation dans la peau, en deux points différents, le résultat reste négatif.

En même temps, c'est-à-dire le 13 février, on inocule dix souris témoins

<sup>(1)</sup> Nous reviendrons sous peu avec détails sur la question des doses; ici notons seulement que l'injection dans la peau d'une émulsion sarcomateuse très chargée donne naissance à une tumeur de même nature, qui ne disparaît pas; cette dernière atteint les dimensions d'une noisette; elle s'ulcère et la souris succombe, souvent au bout de six à huit semaines, à une infection secondaire.

<sup>(2)</sup> A. Besredka, Ann. Inst. Pasteur, 35, 1921, p. 421.

dans la peau dans les mêmes conditions; sur les dix souris, neuf ont déjà

des tumeurs en pleine évolution le 19 février.

2° Cinq souris sont injectées dans la peau le 16 janvier; les tumeurs intracutanées ont apparu vers la fin du mois; elles n'existaient plus au moment de l'inoculation sous la peau qui eut lieu le 8 février. Aucune des cinq souris cuti-vaccinées ne présente de tumeur le 25 février, alors que dix souris témoins, inoculées dans les mêmes conditions que les précédentes, ont présenté, toutes, dès le 15 février, des tumeurs caractéristiques qui ont atteint rapidement le volume d'une grosse noix.

Il ressort de ces expériences, ainsi que d'autres semblables, qu'en vaccinant, chez les souris, électivement les cellules de la peau, on leur confère une cuti-immunité, et nous avons tout lieu d'espérer qu'on les préserve de

la sorte contre le sarcome à évolution mortelle.

A 16<sup>h</sup> l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16<sup>h</sup> 15<sup>m</sup>.

E. P.

ERRATA.

(Séance du 11 février 1935.)

Élection de M. Charles Poisson:

Page 508, ligne se au lieu de Section de Botanique, lire Section de Géographie et